

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/091333 A1

(51) 国際特許分類: C08L 53/00, 33/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05045

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 21 日 (21.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-123091 2002 年 4 月 24 日 (24.04.2002) JP

特願2002-365765

2002 年 12 月 17 日 (17.12.2002) JP

特願2002-366756

2002 年 12 月 18 日 (18.12.2002) JP

特願2003-95632 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003) JP

特願2003-100547 2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北野 一 (KI-TANO, Hajime) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 社地 賢治 (SHACHI, Kenji) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 東田 昇 (HIGASHIDA, Noboru) [JP/JP]; 〒

314-0197 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 和田 功一 (WADA, Koichi) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 前田 瑞穂 (MAEDA, Mizuho) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER COMPOSITION AND USES THEREOF

(54) 発明の名称: 重合体組成物およびその用途

(57) Abstract: A polymer composition comprising (a) a block polymer which comprises a polymer block (A) mainly composed of  $\alpha$ -methylstyrene and an optionally hydrogenated polymer block (B) composed of a conjugated diene or isobutylene and has a weight-average molecular weight of 30,000 to 200,000, (b) an acrylic resin, and (c) a softener in such proportions (by mass) as to satisfy the relationships (1) and (2):  $0.05 \leq W_b/W_a \leq 2$  (1)  $W_c/(W_a + W_b + W_c) \leq 0.5$  (2) wherein  $W_a$ ,  $W_b$ , and  $W_c$  represent the contents (by mass) of the components (a), (b) and (c) respectively. The composition is excellent in various properties such as processability in molding, scratch resistance, wear resistance, flexibility, mechanical strengths, rubber elasticity, and transparency and in the balance among these properties and can be favorably used in various fields such as stretch material, laminate, and foam, by utilizing the excellent properties.

[続葉有]



---

(57) 要約:

本発明は、(a)  $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソプチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000~200,000のブロック共重合体、(b) アクリル系樹脂および(c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比(質量比)で含有する重合体組成物である。

$$0.05 \leq Wb / Wa \leq 2 \quad \text{①}$$

$$Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、Wa、WbおよびWcは重合体組成物を構成するブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)の各成分の含有量(質量)を示す。]

本発明で得られる重合体組成物は成形加工性、耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性、力学強度、ゴム弾性、透明性の諸物性に優れ、前記特性をバランス良く備えており、それらの特性を活かして、例えば伸縮性材料、積層体、発泡体などの広範な用途へ有効に使用することができる。

## 明 細 書

## 重合体組成物およびその用途

## 技術分野

本発明は、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体とした重合体ブロックをハードセグメントとするブロック共重合体である熱可塑性エラストマーを含有する重合体組成物およびその用途に関する。本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、透明性などの諸性能に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、それらの特性を活かして、伸縮性材料、積層体、発泡体などの広範な用途へ有効に使用することができる。

例えば、本発明の重合体組成物から得られる伸縮性材料は上記特性の他、応力緩和性（応力保持率）、引張永久歪みが小さいなどの性能に優れ、さらに伸長応力などに代表される伸長特性に優れるので、該伸縮性材料の薄膜化や目付け量低減が可能となり、低価格化、省資源化などを実現できる。

また、本発明の重合体組成物によって形成される層を有する積層体、特に該層が最外層に使用されている積層体は、耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性などの諸性能を活かした用途に有効に使用することができる。

さらに、本発明の重合体組成物に発泡剤を特定の割合で配合させてなる発泡体用組成物を発泡させて得られる発泡体は、軽量性、耐熱性（例えば70℃における圧縮永久歪み）、耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性、成形加工性などの諸性能を活かした用途に有効に使用することができる。

## 背景技術

熱可塑性エラストマーは常温でゴム弾性を有し、かつ加熱により可塑化・溶融するので、成形加工が容易であり、しかもリサイクル使用が可能であることから、近年、自動車部品、家電製品部品、建材、玩具、スポーツ用品、日用品など、また、伸縮性材料として衛生材料、医療用材料、ベルト用材料、雑貨などの幅広い分野で使用されている。

熱可塑性エラストマーの中でも、伸縮性材料としては、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーが、伸長応力と応力緩和性が良好である観点から広く使用されている。また、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）やスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）およびこれらの水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマーも、安価で柔軟性、ゴム弾性、リサイクル性などに優れる点から広く使用されている。

スチレン系熱可塑性エラストマーについては、種々の物性の改良を目的とした検討がなされている。例えば〈1〉柔らかい感触および優れた耐傷つき性を有する成形品を得るための、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどを含有する粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物

（特開2001-158812号公報参照）、〈2〉柔軟性、成形加工性および耐スクラッチ性に優れた組成物として、スチレン系熱可塑性エラストマー（水添ブロック共重合体）とメタクリル系樹脂からなる組成物に対し、双方に相溶性を示す単位を有する共重合体を添加した熱可塑性エラストマー組成物（特開平5-230322号公報参照）が提案されている。

また、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持し、かつ柔軟性、低温特性などの性質を兼ね備えた熱可塑性樹脂組成物として、〈3〉特定の分子量を有する、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック（a）と、イソプレンまたはイソプレンとブタジエンからなる重合体ブロック（b）を含有するブロック共重合体の水素添加物と、特定の固有粘度を有するアクリル系樹脂を特定割合で配合したアクリル系熱可塑性樹脂組成物（特開平6-329865号公報参照）；〈4〉アクリル系樹脂に対して、a-b-a構造（a：芳香族ビニル化合物からなるブロック、b：イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロック）を有し、特定の数平均分子量を有する3元ブロック共重合体の水素添加物を特定配合比で含有する熱可塑性樹脂組成物（特開平5-295216号公報参照）が提案されている。

さらに、柔軟性、耐候性に優れ、かつ外観特性の良好な組成物として、〈5〉ポリオレフィン系樹脂（A）、芳香族ビニル化合物からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックとから構成される熱可塑性プロ

ック共重合体の水素添加物（B）、アクリル系樹脂（C）、炭化水素系柔軟化剤（D）および側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する、芳香族ビニル化合物からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水素添加物（E）を含有してなる熱可塑性樹脂組成物（特開平５－３４５８４１号公報参照）が提案されている。そして、

〈６〉十分な引張り強度を有するとともに引裂き強度が適度に低い、メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系重合体と、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックとイソプレンおよび／またはブタジエンからなる重合体ブロックを有するブロック共重合体の水素添加物を特定割合で含有する組成物、からなる基材を有する粘着テープ（特開２０００－３０３０３７号公報参照）も開示されている。

上記〈１〉の組成物は、耐傷つき性について、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーには及ばないものの一応の改良がされているが、耐加水分解性や耐候性が不足していることから、成形品とした場合の性能低下、黄変などの問題を有している。上記〈２〉～〈５〉の組成物は、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持しつつ、柔軟性に富み、成形加工性、透明性などに優れた性質を有する。しかしながら、上記〈２〉の組成物に関しては、耐スクラッチ性としてカナキン３号布を摩擦布として用い、５００ｇ荷重、摩擦回数１００回の条件でのＪＩＳＺ ８７４１に準じたテスト前後の光沢残存率での評価結果が開示され、また上記〈３〉～〈５〉の組成物に関しては、ＪＩＳＫ ５４００に準拠して鉛筆擦傷性の評価結果が開示されているが、耐傷つき性および耐摩耗性の評価結果としては十分に満足のものではない。また、上記〈６〉で用いられている組成物に関しては、その耐摩耗性について何ら記載されていない。これらの事情から、摩擦を高頻度で受ける部位や美観が重要視される用途などにおいて有効に使用できる熱可塑性重合体組成物が求められていた。

一方、スチレン系熱可塑性エラストマーについては、伸縮性材料への適用に際し、成形加工性、伸長応力などに代表される伸長特性などの改良を目的として種々の提案がなされ、例えば〈７〉芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックＡを少なくとも２個、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックＢを少な

くとも2個有するブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体と、ポリオレフィンからなる繊維で構成され、水素添加ブロック共重合体とポリオレフィンが特定の重量割合であり、かつ平均繊維径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の極細繊維から構成される、優れた伸長特性(伸度、伸長回復性)、強度(耐水圧)、耐光性を有し、しかもソフトな風合いを有する伸縮性不織布(特開平3-130448号公報参照)、〈8〉主として芳香族ビニル化合物から構成された重合体ブロックAを少なくとも2個、主として共役ジエン化合物から構成された重合体ブロックBを少なくとも2個有し、かつ、少なくとも1個の重合体ブロックBがポリマー鎖の末端にあり、全体の数平均分子量および芳香族ビニル化合物の含有量が特定範囲にあるブロック共重合体の水素添加物から製造された熱可塑性繊維よりなる、伸長特性などに優れた伸縮性不織布(特開平2-259151号公報参照)、〈9〉(a)ポリアミドやポリエステルなどの極性の官能基を有する熱可塑性重合体、および(b)芳香族ビニル化合物重合体ブロックと共役ジエン化合物重合体ブロックとからなるブロック共重合体および/またはその水素化物に、もしくは該共重合体を幹部分とし、グラフト部分がラジカル崩壊型ポリマーであるブロック・グラフト共重合体に、前記熱可塑性重合体(a)と結合するかあるいは相互作用を示す官能基を含有する分子単位(例えば無水マレイン酸基など)が結合した変性ブロック共重合体および/または変性ブロック・グラフト共重合体を含有する熱可塑性重合体組成物より形成される伸長回復性、柔軟性、耐光性などに優れる伸縮性不織布(特開昭63-203857号公報参照)などが知られている。

ポリウレタン系熱可塑性エラストマーは成形加工性、応力緩和性、伸長応力などに優れる反面、耐加水分解性、耐候性に乏しく、大幅な性能低下や黄変が起こる恐れがあるという問題点を有している。また、上記〈7〉～〈9〉に記載されている伸縮性材料は、成形加工性、応力緩和性、引張永久歪み、伸長応力のバランスの点で必ずしも満足できるものではない。

ところで、基材となる樹脂などの材料にさらなる機能を付与する目的で、複数の材料を多層に積層することが行なわれており、これらの積層体は自動車部品、家電製品部品、建材、家具、玩具、スポーツ用品、日用品などの幅広い分野で使

用されている。

これらの積層体、特に外層部に使用される材料として、例えば、安価で、良好な耐傷つき性や耐摩耗性などの表面特性、柔軟性を有する軟質塩化ビニル樹脂が挙げられる。しかしながら、軟質塩化ビニル樹脂は、含有されている可塑剤が表面に染み出すこと、かかる可塑剤に内分泌攪乱化学物質としての疑いがあること、焼却時に塩化水素などの腐食性ガスや毒性のきわめて高いダイオキシンを発生しやすいなどの問題点を有する。

一方、良好な耐傷つき性や耐摩耗性などの表面特性、柔軟性を有する多層成形可能な樹脂として、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。オレフィン系熱可塑性エラストマーは強度、コストなどに優れ、またスチレン系熱可塑性エラストマーは力学的特性、柔軟性などに優れ、しかも軟質塩化ビニル樹脂が有する問題点を解消できることから、軟質塩化ビニル樹脂の代替材料として注目されており、これらを用いた積層体が提案されている（例えば特開平4-73112号公報、特開平4-73142号公報および特開平8-90723号公報参照）。また、〈10〉ポリウレタン系熱可塑性エラストマーを主成分としてなる表面層と、接着性樹脂層と、熱可塑性樹脂を主成分とする基材層または発泡体層を共押出ししてシート状積層体を製造する方法が開示されている（例えば特開平7-68623号公報および特開平7-290625号公報参照）。さらに、

〈11〉（i）熱可塑性樹脂からなる層と、（ii）アクリル系樹脂と、芳香族ビニル化合物からなるブロックとイソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水素添加物の特定範囲の混合物100質量部に対し、側鎖にアクリル系モノマーの重合物を有する、芳香族ビニル化合物からなるブロックとイソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水素添加物を特定量配合させてなる組成物から形成される層とからなる積層体が開示されている（特開平6-8381号公報参照）。

しかしながら、特開平4-73112号公報、特開平4-73142号公報および特開平8-90723号公報に記載されている積層体は、その外層部の耐傷

つき性および耐摩耗性に関し何ら記載されていない。上記〈10〉に記載されている積層体は、オレフィン系材料を積層体の基材層に用いた場合、接着性樹脂層を用いて接着させることが必要で製造工程が繁雑になり、またポリウレタン系熱可塑性エラストマーの耐加水分解性や耐候性不足による性能低下が起こり易いなどの問題点を有する。上記〈11〉に記載されている積層体は、柔軟性、耐候性、外観特性および接着性に優れているが、耐傷つき性および耐摩耗性に関しては何ら言及されていない。

ところで、従来から、スチレン系熱可塑性エラストマーについて、軽量化や緩衝性の付与などの目的から種々の発泡体が提案されている。例えば、〈12〉特定範囲の溶融張力、溶融延展性、硬度（JIS-A）およびメルトフローレート（MFR）であるスチレン系熱可塑性エラストマーと発泡剤からなる組成物を用いた押出発泡成形体（特開平7-18106号公報参照）；〈13〉芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエンから主として作られる少なくとも一つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体および／またはその水添物、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂および／またはそれを含む共重合体ゴム、シングルサイト触媒にて重合されたポリエチレン系樹脂、非芳香族系ゴム用軟化剤および100～200℃の温度で膨張する熱膨張性マイクロカプセルを含む発泡性熱可塑性エラストマー組成物（特開2000-17140号公報参照）；〈14〉熱可塑性アクリル系重合体と、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックおよび共役ジエンからなる重合体ブロックを有し、水素添加されている水添ブロック共重合体を80：20～20：80の重量比で含有する熱可塑性重合体組成物を発泡させて得られる熱可塑性重合体発泡体（特開平9-241414号公報参照）などが知られている。

〈12〉の発泡体は、優れた成形外観と柔軟性、耐低温衝撃性を有し、高発泡倍率の発泡体が得られている。〈13〉に記載されている発泡性熱可塑性エラストマー組成物は、高発泡倍率の発泡体にしても外観が良好な成形品が得られ、その触感も良好であるなどの特徴を有する。また、〈14〉の熱可塑性重合体発泡体は柔軟性に優れ、低温でもその柔軟性が保たれ、そして可塑剤を含んでいない



ので可塑剤の滲み出しや移行の心配がないという特徴を有している。しかしながら、〈12〉～〈14〉における発泡体においては、その耐傷つき性や耐摩耗性に何ら言及がない。また、発泡体の耐熱性、特に高温（例えば70℃）における圧縮永久歪みに優れた発泡体を得るという観点からは、これらの文献より何ら示唆を得られない。このような事情から、摩擦を高頻度で受ける部位や高温条件下でも有効に使用できる発泡体が求められていた。

しかして、本発明の目的は、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有し、それらの特性を活かして、伸縮性材料、積層体、発泡体などの広範な用途へ有効に使用することができる重合体組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記した従来の伸縮性材料における問題点を解決し、柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、応力緩和性が良好で引張永久歪みが小さく、成形加工が容易な重合体組成物からなり、伸長応力などに代表される伸長特性に優れた伸縮性材料を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性などに優れる重合体組成物によって形成される層を含有する、繁雑な工程を必要とせず容易に製造可能な積層体を提供することにある。

そして、本発明の他の目的は、スチレン系熱可塑性エラストマーの特徴である柔軟性、成形加工性を保持し、耐熱性、特に高温（例えば70℃）における圧縮永久歪みに優れ、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有する発泡体およびかかる発泡体を得るための発泡体用組成物を提供することにある。

本発明者らは、上記の目的を達成すべく検討を重ねた。その結果、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体としたブロックをハードセグメントとする特定範囲の分子量のブロック共重合体、アクリル系樹脂および必要に応じて軟化剤を含有する重合体組成物の配合割合を特定の範囲にすると、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体としたブロックをハードセグメントとするブロック共重合体が連続相（マトリックス）を形成

し、その中にアクリル系樹脂が微分散し、特定の海島形態の相構造（モルフォロジー）になることを見出した。

そして、上記した特定の相構造を有する重合体組成物およびかかる重合体組成物を成形体としたときの物性について検討した結果、該重合体組成物は成形加工性に優れ、また、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性などの諸特性に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、しかもそれらの諸特性をバランスよく兼ね備えていること、それによって種々の用途に有効に使用し得ることを見出した。

例えば、該重合体組成物からなる伸縮性材料は応力緩和性が良好で、引張永久歪みが小さく、伸長応力などに代表される伸長特性に優れており、衛生材料、医療用材料、雑貨などの分野で有効に使用し得ることを見出した。

また、該重合体組成物によって形成される層、および他の材料によって形成される層、特に好適にはオレフィン系樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマーまたはスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する樹脂組成物などの熱可塑性樹脂によって形成される層を含有する積層体は、その耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性を活かして種々の用途に有効に使用できることを見出した。

さらに、軽量化、緩衝性の付与などを目的として、上記した重合体組成物に特定範囲の量の発泡剤を添加すると、発泡性および耐熱性、特に高温（例えば70℃）における圧縮永久歪みが良好な発泡体を得られる発泡体用組成物となること、かかる発泡体は種々の用途に有効に使用し得ることを見出し、一連の本発明を完成した。

#### 発明の開示

すなわち、本発明は、

[1] (a)  $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000~200,000のブロック共重合体（以下、ブロック共重合体（a）と略記する）、（b）アクリル系樹脂および（c）軟化

剤を、下記式①および②を満足する配合比（質量比）で含有する重合体組成物である。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、 $W_a$ 、 $W_b$ および $W_c$ は重合体組成物を構成するブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）の各成分の含有量（質量）を示す。]

また、本発明は、

[2] 上記[1]の重合体組成物からなる伸縮性材料、

[3] 上記[1]の重合体組成物によって形成される層と、他の材料によって形成される層を含有する積層体、である。

さらに、本発明は、

[4] 上記[1]の重合体組成物に、さらに（d）発泡剤を、下記式③を満足する配合比（質量比）で含有する発泡体用組成物、である。

$$0.01 \leq W_d / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.1 \quad \text{③}$$

[式中、 $W_a$ 、 $W_b$ 、 $W_c$ および $W_d$ は発泡体用組成物を構成するブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）、軟化剤（c）および発泡剤（d）の各成分の含有量（質量）を示す。]

そして、本発明は、

[5] 上記[4]の発泡体用組成物を発泡させてなる発泡体、である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の重合体組成物において使用するブロック共重合体（a）は、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000～200,000のブロック共重合体である。かかるブロック共重合体（a）において、重合体ブロックAは $\alpha$ -メチルスチレンに由来する構造単位のみで構成されているのが好ましい。但し、本発明の目的および効果の妨げにな

らない限り、重合体ブロックAは $\alpha$ -メチルスチレン以外の不飽和単量体、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、イソブチレン、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、*N*-ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、8,9-*p*-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の1種または2種以上を少量、好ましくは重合体ブロックAに対する割合として10質量%以下の範囲で有していてもよい。

ブロック共重合体(a)における重合体ブロックAの含有量は、重合体組成物から得られる成形体または重合体組成物から形成される層のゴム弾性および柔軟性、重合体組成物から得られる伸縮性材料の応力緩和性および引張永久歪み、重合体組成物に発泡剤を特定量添加して得られる発泡体用組成物から得られる発泡体の発泡倍率、耐熱性（例えば70℃での圧縮永久歪み）および柔軟性などの観点から、5～45質量%の範囲内であることが好ましく、15～40質量%の範囲内であることがより好ましい。なお、ブロック共重合体(a)における重合体ブロックAの含有量は、例えば<sup>1</sup>H-NMRスペクトルなどにより求めることができる。

ブロック共重合体(a)における重合体ブロックBは、共役ジエンまたはイソブチレンからなり、水素添加されていてもよい。重合体ブロックBを構成する共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどを挙げることができる。重合体ブロックBはこれらの共役ジエンのうち1種類単独で構成されていても、または2種類以上から構成されていてもよい。そのうちでも、重合体ブロックBは、ブタジエン、イソプレン、ブタジエンとイソプレンの混合物、またはイソブチレンから構成されていることが好ましい。

重合体ブロックBが共役ジエンから構成される場合において、共役ジエンに由来する構造単位のミクロ構造は特に制限されないが、例えば重合体ブロックBがブタジエンから構成されている場合は、その1,2-結合単位の割合が5～90

モル%であることが好ましく、20～70モル%であるのがより好ましい。また、重合体ブロックBがイソプレンから構成されているか、またはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されている場合は、その1,2-結合単位および3,4-結合単位の合計が5～80モル%であることが好ましく、10～60モル%であるのがより好ましい。

また、重合体ブロックBが2種以上の共役ジエン（例えば、ブタジエンとイソプレン）から構成されている場合は、それらの結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロックまたはそれらの2種以上の組み合わせからなることができる。

重合体ブロックBが共役ジエンから構成される場合には、耐熱性や耐候性の観点から、共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の50モル%以上が水素添加（水添）されていることが好ましく、70モル%以上が水添されていることがより好ましく、90モル%以上が水添されていることがさらに好ましい。

なお、上記の水素添加率は、重合体ブロックB中の共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の含有量を、水素添加の前後において、ヨウ素価測定、赤外分光光度計、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルなどによって測定し、該測定値から求めることができる。

重合体ブロックBは共役ジエンまたはイソブチレンから構成され、水素添加されていてもよい。そして、重合体ブロックBは、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、他の不飽和単量体、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、 $N$ -ビニルカルバゾール、 $\beta$ -ピネン、8,9- $p$ -メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の1種以上を少量、好ましくは重合体ブロックBに対する割合として10質量%以下の範囲で有していてもよい。

ブロック共重合体（a）は、重合体ブロックAと重合体ブロックBとが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの2つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、

重合体ブロックAと重合体ブロックBの結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロックAをAで、また重合体ブロックBをBで表したときに、A-B-Aで示されるトリブロック共重合体、A-B-A-Bで示されるテトラブロック共重合体、A-B-A-B-Aで示されるペンタブロック共重合体などを挙げることができる。中でも、トリブロック共重合体（A-B-A）が、ブロック共重合体（a）の製造の容易性、柔軟性などの点から好ましく用いられる。

ブロック共重合体（a）の重量平均分子量は、30,000～200,000の範囲である必要があり、35,000～180,000の範囲であるのが好ましく、50,000～150,000の範囲であるのがより好ましい。ブロック共重合体（a）の重量平均分子量が30,000未満である場合には、重合体組成物から得られる成形体または伸縮性材料の力学強度、該成形体または重合体組成物から形成される層の耐傷つき性、耐摩耗性、重合体組成物に発泡剤を特定量添加して得られる発泡体用組成物およびそれから得られる発泡体の耐熱性（例えば70℃での圧縮永久歪み）が低下し、一方、200,000を超える場合には重合体組成物の成形加工性、重合体組成物から得られる成形体または重合体組成物から形成される層の耐傷つき性や耐摩耗性、重合体組成物から得られる伸縮性材料の応力緩和性や引張り永久歪み、重合体組成物に発泡剤を特定量添加して得られる発泡体用組成物の成形加工性、およびそれから得られる発泡体の耐傷つき性、耐摩耗性が劣る。

なお、ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

ブロック共重合体（a）は、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中および／または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を1種または2種以上有していてもよい。また、ブロック共重合体（a）として、前記した官能基を有するブロック共重合体（a）と官能基を有さないブロック共重合体（a）を混合して使用してもよい。

ブロック共重合体 (a) は、アニオン重合法によって製造することができ、次のような具体的な合成例が示される。(1) テトラヒドロフラン溶媒中で 1, 4-ジリチオ-1, 1, 4, 4-テトラフェニルブタンなどのジアニオン系開始剤を用いて共役ジエンを重合後に、 $-78^{\circ}\text{C}$  の条件下で  $\alpha$ -メチルスチレンを逐次重合させ、A-B-A で示されるトリブロック共重合体を得る方法 (マクロモレキュールズ (Macromolecules)、2 巻、453-458 頁 (1969 年) 参照)、(2) シクロヘキサンなどの非極性溶媒中で  $\alpha$ -メチルスチレンを sec-ブチルリチウムなどのアニオン重合系開始剤で重合させた後、共役ジエンを重合させ、その後、テトラクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのカップリング剤 ( $\alpha, \alpha'$ -ジクロロ-p-キシレン、安息香酸フェニルなどを用いることもできる) を添加してカップリング反応を行ない、(A-B) $_n$  X 型ブロック共重合体を得る方法 (カウチュック グミ クンストstoff (Kautschuk Gummi Kunststoffe)、37 巻、377-379 頁 (1984 年) ; ポリマー ブリティン (Polym. Bull.)、12 巻、71-77 頁 (1984 年) 参照)、(3) 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1~10 質量% の濃度の極性化合物の存在下、 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$  の温度にて、5~50 質量% の濃度の  $\alpha$ -メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させた後、カップリング剤を添加して、A-B-A 型ブロック共重合体を得る方法、(4) 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1~10 質量% の濃度の極性化合物の存在下、 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$  の温度にて、5~50 質量% の濃度の  $\alpha$ -メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させ、得られる  $\alpha$ -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに  $\alpha$ -メチルスチレン以外のアニオン重合性モノマーを重合させ A-B-C 型ブロック共重合体を得る方法。

上記ブロック共重合体の具体的製造方法中、(3) および (4) の方法が好ましく、特に (3) の方法がより好ましい方法として採用される。以下、上記方法について具体的に説明する。

上記の方法において開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどのモノリチウム化合物、およびテトラエチレンジリチウムなどのジリチウム化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

$\alpha$ -メチルスチレンの重合時に使用される溶媒は非極性溶媒であり、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらの非極性溶媒は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

$\alpha$ -メチルスチレンの重合時に使用される極性化合物とは、アニオン種と反応する官能基（水酸基、カルボニル基など）を有しない、分子内に酸素原子、窒素原子などの複素原子を有する化合物であり、例えばジエチルエーテル、モノグライム、テトラメチルエチレンジアミン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらの極性化合物は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

反応系中における極性化合物の濃度は、 $\alpha$ -メチルスチレンを高い転化率で重合させ、この後の共役ジエンを重合させる際に、共役ジエン重合体ブロック部の1,4-結合量を制御する観点から、0.1～10質量%の範囲にあることが好ましく、0.5～3質量%の範囲がより好ましい。

反応系中における $\alpha$ -メチルスチレン濃度は、 $\alpha$ -メチルスチレンを高い転化率で重合させ、また重合後期における反応溶液の粘度の点から、5～50質量%の範囲にあることが好ましく、25～40質量%の範囲がより好ましい。

なお、上記の転化率とは、未重合の $\alpha$ -メチルスチレンが重合によりブロック共重合体へと転化された割合を意味し、本発明においてその程度は70%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。

$\alpha$ -メチルスチレンの重合時の温度条件は、 $\alpha$ -メチルスチレンの天井温度（重合反応が平衡状態に達して実質的に進行しなくなるときの温度）、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合速度、リビング性などの点から-30～30℃の範囲内である



ことが好ましく、より好ましくは $-20 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-15 \sim 0^{\circ}\text{C}$ である。重合温度を $30^{\circ}\text{C}$ 以下とすることにより、 $\alpha$ -メチルスチレンを高い転化率で重合させることができ、さらに生成するリビングポリマーが失活する割合も小さく、得られるブロック共重合体中にホモポリ $\alpha$ -メチルスチレンが混入するのを抑え、物性が損なわれない。また、重合温度を $-30^{\circ}\text{C}$ 以上とすることにより、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合後期において反応溶液が高粘度化することなく攪拌でき、低温状態を維持するのに必要な費用がかさむこともないため、経済的にも好ましい。

上記方法においては、 $\alpha$ -メチルスチレン重合体ブロックの特性が損なわれない限り、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合時に他の芳香族ビニル化合物を共存させ、これを $\alpha$ -メチルスチレンと共重合させてもよい。芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。芳香族ビニル化合物は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

有機リチウム化合物を開始剤に用いた $\alpha$ -メチルスチレンの重合によりリビングポリ $\alpha$ -メチルスチリルリチウムが生成するので、次いでこのものに共役ジエンを重合させる。共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンは単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。この中でもブタジエンまたはイソプレンが好ましく、これらは混合して用いてもよい。

共役ジエンは反応系に添加することにより重合に供される。共役ジエンを反応系に添加する方法としては、特に制限はなく、リビングポリ $\alpha$ -メチルスチリルリチウム溶液に直接添加しても、あるいは溶媒で希釈して添加してもよい。共役ジエンを溶媒に希釈して添加する方法としては、共役ジエンを加えた後、溶媒で希釈するか、または共役ジエンと溶媒を同時に投入するか、あるいは溶媒で希釈した後に共役ジエンを加えてもよい。好適には、リビングポリ $\alpha$ -メチルスチリルリチウムに対して1～100モル当量、好ましくは5～50モル当量に相当す

る量の共役ジエンを添加して重合させて共役ジエンブロック（以下、これを重合体ブロック b 1 と称することがある）を形成してリビング活性末端を変種した後、溶媒で希釈し、続いて残りの共役ジエンを投入し、30℃を超える温度、好ましくは40～80℃の温度範囲で重合反応を行い、共役ジエンブロックをさらに形成（以下、これを重合体ブロック b 2 と称することがある）させる方法が推奨される。なお、リビングポリ  $\alpha$ -メチルスチリルリチウムの活性末端を変種するに際し、共役ジエンの代りにスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどの芳香族ビニル化合物を用いてもよい。

ここで希釈に用いることができる溶媒としては、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いても、または2種以上を混合して用いてもよい。

リビングポリ  $\alpha$ -メチルスチリルリチウムに共役ジエンを共重合させて得られる  $\alpha$ -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに、例えば、多官能性カップリング剤を反応させることにより、トリブロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体（a）を製造することができる。この場合のブロック共重合体は、多官能性カップリング剤の使用量を調整することにより得られる、ジブロック、トリブロック、ラジアルテレブロック型のブロック共重合体を任意の割合で含む混合物であってもよい。多官能性カップリング剤としては、安息香酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸フェニル、ピバリン酸エチル、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロ-*o*-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロ-*m*-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロ-*p*-キシレン、ビス（クロロメチル）エーテル、ジブロモメタン、ジヨードメタン、フタル酸ジメチル、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、トリクロロメチルシラン、テトラクロロシラン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。なお、多官能性カップリング剤の使用量は、ブロック共重合体（a）の重量平均分子量に応じて適宜調

整すればよく、厳密な意味での制限はない。

$\alpha$ -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られるトリブロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体

(a) を水素添加(水添)する場合には、必要に応じてアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加してカップリング反応を停止させたのち、後述する公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添することにより、水添されたブロック共重合体(a)とすることができる。

また、 $\alpha$ -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体(a)を水素添加する場合には、リビングポリ $\alpha$ -メチルスチリルリチウムに共役ジエンを重合させた後、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合反応を停止させ、後述する公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添して、水添されたブロック共重合体(a)とすることができる。

$\alpha$ -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる未水添のブロック共重合体、または $\alpha$ -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られる未水添のトリブロックまたはラジアルテレブロック型ブロック共重合体(いずれも本発明で使用するブロック共重合体(a)に包含される)は、その製造に使用された溶媒を置換することなく、そのまま水素添加に供することができる。

水添反応は、ラネーニッケル; Pt、Pd、Ru、Rh、Niなどの金属をカーボン、アルミナ、ケイ酸土などの担体に担持させた不均一触媒; 遷移金属化合物(オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、コバルトアセチルアセトナートなど)とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物などとの組み合わせからなるチーグラー系触媒; チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス(シクロペンタジエニル)化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛ま

たはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水添触媒の存在下に、通常、反応温度20～100℃、水素圧力0.1～10MPaの範囲の条件下で行うことができる。未水添のブロック共重合体(a)は共役ジエン重合体ブロックB中の炭素-炭素二重結合の70%以上、特に好ましくは90%以上が飽和されるまで水添されることが望ましく、これによりブロック共重合体(a)の耐候性を高めることができる。

本発明に用いるブロック共重合体(a)は、上記方法で得られたものが好ましく用いられ、特に、非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1～10質量%の濃度の極性化合物の存在下、-30～30℃の温度にて5～50質量%の濃度の $\alpha$ -メチルスチレンを重合させ、次いで共役ジエンの重合に際して、まずリビングポリ $\alpha$ -メチルスチリルリチウムに対して1～100モル当量の共役ジエンを添加してリビング活性末端を変種しつつ重合させて重合体ブロックb1を形成し、次いで反応系を30℃を超える温度として、共役ジエンを追加して重合させて重合体ブロックb2を形成せしめて得られたものであることが、ブロック共重合体の低温特性が優れる点から望ましい。すなわち、この場合、重合体ブロックBは、重合体ブロックb1および重合体ブロックb2より成る。

上記ブロック共重合体(a)は、その構造として直鎖状、分岐状などに限定はされないが、中でも、(A-b1-b2)構造を少なくとも一つ有するブロック共重合体が好ましく、A-b1-b2-b2-b1-A型共重合体、A-b1-b2-b2-b1-A型共重合体とA-b1-b2型共重合体の混合物、(A-b1-b2)<sub>n</sub>X型共重合体(Xはカップリング剤残基を表す、nは2以上の整数である)などが挙げられる。

上記ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックAの重量平均分子量は1,000～50,000の範囲であるのが好ましく、2,000～40,000の範囲であるのがより好ましい。

また、上記ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックb1の重量平均分子量は1,000～30,000の範囲であるのが好ましく、2,000～25,000の範囲であるのがより好ましく、かつ重合体ブロックb1を構成する共役ジエン単位の1,4-結合量は30%未満であることが好ましい。

さらに、上記ブロック共重合体（a）中の重合体ブロック b 2 の重量平均分子量は 25,000～190,000 の範囲であるのが好ましく、30,000～100,000 の範囲であるのがより好ましく、かつ重合体ブロック b 2 を構成する共役ジエン単位の 1,4-結合量は 30%以上、好ましくは 35%～95% の範囲、より好ましくは 40%～80% の範囲である。

また、重合体ブロック B がイソブチレンから構成されるブロック共重合体（a）は、1,4-ジ（2-メトキシ-2-プロピル）ベンゼン、1,4-ジ（2-クロロ-2-プロピル）ベンゼンなどを用いる通常のカチオンリビング重合などにより得られる。例えば、ヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素溶媒；塩化メチル、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素溶媒中で、1,4-ジ（2-メトキシ-2-プロピル）ベンゼンまたは 1,4-ジ（2-クロロ-2-プロピル）ベンゼンと、四塩化チタンなどのルイス酸を組み合わせた開始剤を用いて、必要に応じさらにピリジン、2,6-ジ t-ブチルピリジンなどを添加して、-10～-90℃の温度条件下でイソブチレンをカチオン重合してリビングポリマーを得、続いて  $\alpha$ -メチルスチレンをカチオン重合することによってポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）-ポリイソブチレン-ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）トリブロック共重合体を製造することができる。

本発明の重合体組成物において使用するアクリル系樹脂（b）は、メタクリル酸メチルの単独重合体、またはメタクリル酸メチルを主成分として他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体である。他の共重合性を有する単量体としては、例えばアクリル酸またはその金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 s-ブチル、アクリル酸 t-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸またはその金属塩；メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 s-ブチル、メタクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル；酢酸ビニル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；無水マレイン酸；N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミ

ド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物などが挙げられる。

これらをメタクリル酸メチルと共重合させる場合は、1種類を単独で使用してもよいし、2種以上の化合物を併用して共重合させてもよい。メタクリル酸メチルと他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体においては、他の共重合性を有する単量体の比率はアクリル系樹脂の持つ性質を大きく変化させない比率であることが好ましく、30質量%以下であるのが好ましく、25質量%以下であるのがより好ましい。

アクリル系樹脂(b)は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの一般の重合手法によって製造が可能であり、その製造方法には特に制限はない。また、本発明では、アクリル系樹脂(b)として公知のものを特に制限なく用いることもできる。例えば、三菱レイヨン(株)製の「アクリペット(ACRYPET)」(商品名)、旭化成(株)製の「デルペット(DELPET)」(商品名)、住友化学工業(株)製の「スミベックス(SUMIPEX)」(商品名)、(株)クラレ製の「パラペット(PARAPET)」(商品名)などを挙げるができる。

本発明の重合体組成物において必要に応じて使用する軟化剤(c)としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系などの炭化水素系油；落花生油、ロジンなどの植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；流動パラフィン；低分子量ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソプレンまたはその水素添加物、液状ポリブタジエンまたはその水素添加物などの炭化水素系合成油などの公知の軟化剤を用いることができる。これらは1種類を単独で、または2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明においては、軟化剤(c)としてパラフィン系の炭化水素系油やエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合オリゴマーなどの炭化水素系合成油が好適に使用される。

本発明の重合体組成物にさらに添加して発泡体用組成物を調製する際に使用する発泡剤(d)としては、例えば重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウムなどの無機系発泡剤；アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート、アゾ

ビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N，N'－ジニトロソ－N，N'－テレフタルアミドなどのニトロソ化合物、p－トルエンスルホンヒドラジドなどのヒドラジド化合物などの有機系発泡剤が挙げられる。これらの発泡剤は1種類を単独で、または2種類以上を併用してもよい。上記した発泡剤の中でもアゾジカルボンアミド、N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラジド化合物がより好ましい。

また、発泡剤（d）の発泡を円滑に行なわせる観点から、脂肪族モノカルボン酸の金属塩、アルキルアリールスルホン酸の金属塩、尿素、尿素誘導体などの公知の発泡助剤を、必要に応じてさらに添加してもよい。脂肪族モノカルボン酸の金属塩としては、例えばカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、ヒドロキシステアリン酸、エルカ酸、ベヘン酸、モンタン酸などのアルカリ金属（Li、Na、Kなど）またはアルカリ土類金属（Mg、Caなど）の塩が挙げられる。アルキルアリールスルホン酸の金属塩としては、例えばp－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などのアルキルベンゼンスルホン酸またはイソプロピルナフタレンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、アミルナフタレンスルホン酸などのアルキルナフタレンスルホン酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩が挙げられる。

本発明の重合体組成物では、ブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）は、重合体組成物を構成するブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）、軟化剤（c）各成分の含有量（質量）をそれぞれW<sub>a</sub>、W<sub>b</sub>、W<sub>c</sub>とすると、下記式①および式②を満足する配合比（質量比）で含有することが必要である。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

また、本発明の重合体組成物にさらに添加して発泡体用組成物を調製する際に使用する発泡剤（d）は、発泡剤（d）の含有量（質量）をW<sub>d</sub>とすると、下記式③を満足する配合比（質量比）で含有する必要がある。

$$0.01 \leq Wd / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.1 \quad \textcircled{3}$$

$Wb/Wa$  の値、すなわち重合体組成物におけるブロック共重合体 (a) に対するアクリル系樹脂 (b) の含有量の比 (質量比) が 0.05 未満であると、重合体組成物または発泡体用組成物の成形加工性、重合体組成物からなる成形体、重合体組成物から形成される層、発泡体用組成物から得られる発泡体の耐傷つき性、または重合体組成物からなる伸縮性材料の伸長応力などが不十分になり、一方 2 を超えると重合体組成物およびそれからなる成形体、伸縮性材料、重合体組成物から形成される層または発泡体用組成物もしくはそれから得られる発泡体の柔軟性、ゴム弾性、力学強度、応力緩和性や引張永久歪みなどが不良になる。 $Wb/Wa$  の値のより好ましい範囲は 0.1 ~ 1.6 である。

また、 $Wc / (Wa + Wb + Wc)$  の値、すなわちブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の合計含有量に対する軟化剤 (c) の含有量の比 (質量比) が 0.5 を超えると、重合体組成物およびそれからなる成形体、重合体組成物から形成される層または発泡体用組成物もしくはそれから得られる発泡体の耐傷つき性、耐摩耗性、力学強度、発泡倍率などが不良となり、また重合体組成物からなる伸縮性材料の力学強度、伸長応力、応力緩和性、引張永久歪みなどが低下する。

さらに、 $Wd / (Wa + Wb + Wc)$  の値、すなわちブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の合計含有量に対する発泡剤 (d) の含有量の比 (質量比) が  $0.01 \leq Wd / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.1$  の範囲内であると、発泡体用組成物およびそれから得られる発泡体は、その発泡倍率、耐傷つき性、耐摩耗性、ゴム弾性、力学強度のバランスがとれたものとなる。発泡剤 (d) の含有量の比 (質量比) が 0.1 を超えると、発泡体用組成物から得られる発泡体内部の気泡が独立気泡になりにくく、気泡がつながって肥大化すると、耐傷つき性、耐摩耗性、ゴム弾性、力学強度等の物性が低下してしまう。また、大部分が独立気泡からなる良好な物性を有する発泡体を得るためには、発泡体用組成物を構成する構成成分の熔融粘度等の物性や配合比に応じて、好適な発泡剤 (d) を選択することが好ましい。

本発明の重合体組成物では、ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b)



および軟化剤（c）が前記した式①および式②を満足する量で含有することにより、相構造（モルフォロジー）において、ブロック共重合体（a）が連続相（マトリックス）を形成し、その中に、アクリル系樹脂（b）が微分散した海島構造を有することが特徴である（発泡体用組成物においても同様である）。かかる重合体組成物（または発泡体用組成物）は、ブロック共重合体（a）がマトリックスを形成することによって、柔軟性、高度なゴム弾性、優れた応力緩和性、耐熱性（例えば70℃における圧縮永久歪み）が発揮され、また引張永久歪みの低減に寄与する。また、ブロック共重合体（a）のマトリックス中に、優れた透明性と耐傷つき性、耐摩耗性とを併せ持つアクリル系樹脂（b）が分散粒子相として存在することによって、ブロック共重合体（a）の柔軟性と高度なゴム弾性を保持しながら、成形加工性、透明性、伸長応力、そして耐傷つき性と耐摩耗性がブロック共重合体（a）単独の場合に比べて格段に向上する。

これらの中でも、アクリル系樹脂（b）が平均分散粒子径0.2  $\mu\text{m}$ 以下で分散した重合体組成物が、上記した物性向上の観点から特に好ましい。

なお、本発明の重合体組成物（または発泡体用組成物）において、アクリル系樹脂（b）を平均分散粒子径0.2  $\mu\text{m}$ 以下で分散させる手法としては、アクリル系樹脂（b）とブロック共重合体（a）の配合比（ $W_b/W_a$ ）、また軟化剤（c）の存在量によっても異なるが、例えば、混練時の混練温度と剪断速度において、アクリル系樹脂（b）の熔融粘度と、ブロック共重合体（a）またはブロック共重合体（a）と軟化剤（c）が混合した際の熔融粘度とができるだけ近い値となるように各成分を選択する方法が好ましい。

本発明の重合体組成物（または発泡体用組成物）において、ブロック共重合体（a）がマトリックスを構成し、アクリル系樹脂（b）が分散粒子相を構成していることは、例えば、透過電子顕微鏡で観察して確認することができる。

すなわち、例えば射出成形により厚さ2 mmの重合体組成物（または発泡体用組成物）のシート状物を成形し、それを凍結条件下でマイクロームにより切断して、切片をルテニウム酸で染色した後、破断面を透過電子顕微鏡で観察することによって、ブロック共重合体（a）がマトリックスを構成しアクリル系樹脂（b）が分散粒子相を構成していることを確認できる。また、アクリル系樹脂

(b) の平均分散粒子径は、顕微鏡写真で観察することができる分散粒子の長径をものさしで計測し、その長さを顕微鏡写真撮影倍率で割った値の 100 個の平均値をとることにより求めることができる。

本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、上記のブロック共重合体 (a) やアクリル系樹脂 (b) とは異なる熱可塑性重合体や、ゴム補強剤または充填剤をさらに含有していてもよい。

他の熱可塑性重合体としては、例えば、各種ポリエチレン、各種ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体やエチレン-酢酸ビニル共重合体などのオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン)、スチレン-アクリロニトリル共重合体などのスチレン系樹脂；ブロック共重合体 (a) とは異なる、スチレンからなるブロックをハードセグメントとするスチレン系ブロック共重合体；ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、オレフィン系熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。これらは 1 種を単独で、また 2 種以上を併用してもよい。他の熱可塑性重合体を含有させる場合、その含有量は、好ましくは重合体組成物に対して 10 質量% 以下である。

一方、ゴム補強剤または充填剤としては、例えばカーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ藻土などの無機充填剤；ゴム粉末、木粉などの有機充填剤などを挙げることができる。これらは 1 種を単独で、また 2 種以上を併用してもよい。ゴム補強剤または充填剤を含有させる場合、その含有量は好ましくは重合体組成物に対して 30 質量% 以下である。

また、本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、顔料、架橋剤などをさらに含有していてもよい。

本発明の重合体組成物または発泡体用組成物を得るための混合は、従来の慣用の方法で行うことができる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダー、オープンロール、ニーダーなどの混練機を使用して、各構成成分を混練して本発明の重合体組成物を得る。その際の混練温度としては、一

般に160～280℃の範囲が好ましく、190～260℃の範囲がより好ましい。なお、発泡体用組成物を得る際には、発泡剤の分解温度との兼ね合いから、170～260℃の温度がさらに好ましい。

上記混練に際しては、例えば(1)重合体組成物または発泡体用組成物を構成する全ての成分を、混練する前にヘンシェルミキサーやタンブラーのような混合機を用いて予めドライブレンドしておき、一括混練する方法；(2)軟化剤(c)を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量の軟化剤(c)を添加する方法；(3)アクリル系樹脂(b)を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量のアクリル系樹脂(b)を添加する方法などが挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。

なお、発泡剤(d)の分解温度が発泡体用組成物を得るための混練時の加熱温度よりも低い場合は、発泡剤(d)以外の各構成成分を上記した方法で混練して一時的にペレット状に取り出した後、発泡剤(d)をドライブレンドして成形装置に供給してもよいし、また、発泡剤(d)以外の構成成分を混練して作製したペレットを、成形装置に供給して成形する際、サイドフィード等の後添加方法により発泡剤(d)を成形装置に供給してもよい。この場合、発泡剤(d)は、予め他の熱可塑性樹脂に発泡剤(d)を発泡剤の分解温度以下で高濃度で熔融混練して作製したマスターバッチにして添加してもよい。

また、発泡剤(d)の分解温度が発泡体用組成物を得るための混練時の加熱温度よりも高い場合は、発泡剤(d)は混練時に他の成分と共に一括添加してもよいし、混練途中に添加してもよい。そして、発泡剤(d)以外の各構成成分を混練して一時的にペレット状に取り出した後、成形装置に供給して成形する場合は、一時的にペレット状に取り出した後、発泡剤(d)をドライブレンドして成形装置に供給してもよいし、また、発泡剤(d)以外の構成成分を混練して作製したペレットを、成形装置に供給して成形する際、サイドフィード等の後添加方法により発泡剤(d)を成形装置に供給してもよい。この場合、発泡剤(d)は、予め他の熱可塑性樹脂に発泡剤(d)を該発泡剤の分解温度以下で高濃度で熔融混練して作製したマスターバッチにして添加してもよい。

本発明の重合体組成物は、例えば押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、プレス成形、カレンダー成形などの従来公知の方法を用いて、シート、フィルム、チューブ、中空成形体、型成形体、その他の各種成形体に成形することができる。また、二色成形法により他の部材（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系熱可塑性エラストマー、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）、ポリアミドなどの高分子材料；金属、木材、布など）と複合化することができる。

また、本発明の発泡体用組成物も同様に、例えば押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、カレンダー成形などの従来公知の方法を用いて、成形と同時にまたは成形後にシート、フィルム、チューブ、中空成形体、型成形体、その他の各種成形体に発泡体として成形することができる。その場合、良好な物性を有する発泡体を得るためには、該発泡体を作製するに際して、必要に応じて型内などで一定以上の充填率で発泡体用組成物を充填して発泡させることが、発泡体内部の気泡が肥大化せず独立した気泡になりやすいことから好ましい。さらに、二色成形法により他の部材（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ABS樹脂、ポリアミドなどの高分子材料；金属、木材、布など）と複合化することもできる。

本発明の重合体組成物から得られる成形体が特に耐摩耗性に優れることは、具体的には、厚さ2mmのシート状成形体として、JIS K 6264に準じて、H-22摩耗輪を用い、1kg荷重、1000回転の条件下で測定したときのテーパー摩耗量が $50\text{ mm}^3$ 以下、好ましくは $30\text{ mm}^3$ 以下であることから実証される（実施例参照）。かかる条件で測定したテーパー摩耗量が前記した値以下であることにより、本発明の重合体組成物は、使用時における耐久性、使用材料を低減できるという省資源の観点から好ましい材料である。

一方、上記のようにして得られた重合体組成物から、本発明の伸縮性材料を作製する。本発明における伸縮性材料の形態は特に制限されず、例えば、フィルム、帯状体、ストランド、不織布など、用途に応じて、それぞれに適した形態にすることができる。

本発明において、前記した重合体組成物から伸縮性材料を賦形する方法は特に制限されず、伸縮性材料の形態に応じた一般的な成形加工方法を好適に使用できる。例えばフィルム、ストランドまたは帯状体に賦形する場合、フィルム、帯状体の場合はTダイを、ストランドの場合はストランドダイを使用し、一軸押出成形機または二軸押出成形機を用いて成形することができる。また、不織布に賦形する場合は、例えば、通常のメルトブローン不織布製造装置を用いて、前記した重合体組成物を熔融紡糸し、その繊維群を捕集面上で繊維ウェブを形成させることによってメルトブローン不織布を製造できる。また、予め繊維ウェブを形成させ、その後ロールなどによって加熱を行い、繊維の接点を部分接着させるスパンボンド法によっても不織布を製造できる。

前記した重合体組成物から伸縮性材料を賦形する際の加工温度としては、一般に160～300℃の温度が好ましく、170～290℃の温度がより好ましい。

伸縮性材料の形態がフィルムである場合、その厚さや幅は特に制限されないが、通常、フィルムの厚みは15  $\mu\text{m}$ ～200  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。伸縮性材料の形態がストランドの場合、該ストランドの断面形状は特に制限されず、例えば円、楕円、方形などの形状が好ましい。伸縮性材料の形態が帯状体である場合、その厚さや幅は特に制限されないが、通常、帯状体の厚さは200  $\mu\text{m}$ ～2 mmの範囲が好ましい。

伸縮性材料の形態が不織布である場合、該不織布を構成する繊維の繊維度、目付などに特に制限はなく、用途に応じて適したものにすることができる。なお、伸縮性材料の形態が不織布である場合、不織布を構成する繊維は繊維度の均一な長繊維であることが伸長応力、応力緩和性、残留歪みに優れる観点から好ましい。また、該不織布の目付は、取り扱い性などの点から、5～200  $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲が好ましい。

本発明の伸縮性材料は前記した重合体組成物よりなり、該重合体組成物に由来する成形加工性、力学強度、柔軟性、ゴム弾性などの諸特性に加え、応力緩和性、伸長応力および引張永久歪みなどに優れる。本発明の伸縮性材料の中でも、特に、JIS K 6251記載のダンベル2号で打ち抜いた厚さ1 mmの試験片を用いて、25℃雰囲気下、つかみ具距離70 mm、試験速度20 mm/分の条件で

50%伸長させた時の応力が0.8MPa以上であり、かつその状態のまま2時間保持させた後の応力保持率が50%以上である伸縮性材料は、該伸縮性材料の薄膜化や目付け量低減が可能となり、低価格化、省資源化などを実現できる。この場合、上記条件で測定したときの伸長応力（50%伸長時）は1MPa以上であるのがより好ましい。また、かかる伸長応力の数値の上限に特に制限はないが、伸縮性材料としての実用性の観点からは、通常、15MPa以下であるのが好ましく、10MPa以下であるのがより好ましい。さらに、上記条件での応力保持率は、70%以上であるのがより好ましい。

次に、上記のようにして得られた重合体組成物から形成される層と、他の材料によって形成される層を含有する本発明の積層体について説明する。

本発明の積層体における層を構成する他の材料としては、熱可塑性樹脂、各種金属、各種布帛、各種皮革、各種ガラス、各種木材などが挙げられるが、熱可塑性樹脂を用いるのが好ましい。熱可塑性樹脂としては、例えばポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリアミド6、ポリアミド6・6、ポリアミド6・10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6・12、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミドなどのポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系樹脂；ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマーなどのポリオキシメチレン系樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン樹脂（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）などのスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム（EPDM）；スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体またはそれらの水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマー；オレフィン系熱可塑性エラストマー；クロロスルホン化ポリエチレン；ポリウレタン系熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；ポリエステル系熱可塑性エラストマー；スチレン系熱可塑性エラストマーを含有する樹脂組成物、例えばスチ

レン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系樹脂および軟化剤などを含有する樹脂組成物などが挙げられる。これらの中でも、オレフィン系樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマーまたはスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する樹脂組成物を用いるのが好ましい。

本発明の積層体の製法は特に制限されず、例えばインサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法、インジェクションプレス成形法などの射出成形方法；Tダイラミネート成形法、共押出成形法、押出被覆法などの押出成形法；ブロー成形法；カレンダー成形法；プレス成形法；スラッシュ成形法；溶融注型法などの溶融を伴う成形法を採用することができ、さらにシート、フィルム、チューブ、型成形体などの各種積層体に成形することができる。

前記した成形法のうち、インサート射出成形法による場合は、予め所定の形状および寸法に形成しておいた他の材料を金型内にインサートしておき、そこに重合体組成物を射出成形して積層体を製造する方法が一般に採用される。この場合に、金型内にインサートしておく他の材料の形成方法は特に制限されない。インサートしておく他の材料が熱可塑性樹脂やゴムである場合は、例えば射出成形、押出成形、カレンダー成形とその所定の寸法への切断；プレス成形、注型などのいずれの方法で製造したものであってもよい。また、インサートしておく他の材料が金属材料である場合は、例えば、金属製品を製造する従来汎用の方法（ casting、圧延、切断、工作加工、研削加工など）によって所定の形状および寸法に予め形成しておけばよい。

また、上記した二色射出成形法によって積層体を製造する場合は、二台以上の射出装置を用いて、金型内に他の材料（熱可塑性樹脂など）を射出成形した後に、金型の回転や移動などによって金型キャビティーを交換し、最初の射出成形によって形成した他の材料からなる成形品と第2の金型壁との間に形成された空隙部に重合体組成物を射出成形して積層体を製造する方法が一般に採用される。上記したコアバック射出成形法による場合は、1台の射出成形機と1個の金型を用いて、金型内に他の材料を最初に射出成形して成形品を形成した後、その金型のキャビティーを拡大させ、そこに重合体組成物を射出成形して積層体を製造する方

法が一般に採用される。

また、前記した射出成形方法において、材料の射出順序を逆にして、金型に最初に重合体組成物を射出して第1の成形品をつくり、次いで他の材料（熱可塑性樹脂など）を射出成形して積層体を製造してもよい。

上記した押出成形によって重合体組成物の層と他の材料の層を有する積層体を製造する場合は、内側と外側、上側と下側、左側と右側とに2層以上に分割された金型（押出ダイ部など）を通して、重合体組成物と他の材料（熱可塑性樹脂など）を2層以上に同時に熔融押出して接合させる方法などが採用できる。また、他の材料が熱可塑性でない場合は、他の材料の上や周囲に、重合体組成物を熔融下に押出被覆することによって積層体を製造することができる。さらに、例えばカレンダー成形を行う場合は、熔融可塑化状態にあるかまたは固形状態にある他の材料上に、重合体組成物を熔融下にカレンダー加工して被覆積層させることにより目的とする積層体を製造することができる。また、例えばプレス成形による場合は、他の材料の配置下に重合体組成物を用いて熔融プレスを行うことによって積層体を製造することができる。

また、重合体組成物、他の材料、さらに必要に応じて他の素材で各層を個々に作製した後、それらを重ねて加熱下でプレスすることで熱融着させて積層体を製造してもよいし、接着剤、粘着剤、プライマーなどを用いて貼り合わせて積層体を製造することもできる。

本発明の積層体においては、重合体組成物からなる層を最外層として用いると、重合体組成物が有する優れた耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性などの諸特性を活かした積層体を得ることができる。

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、力学強度、ゴム弾性、透明性などの諸特性に加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れている。そして、それらの特性を活かし、重合体組成物を成形した成形体、さらに発泡剤を加えて発泡させた発泡体、または前記した積層体として、例えばバンパー、サイドモール、ウェザーストリップ、マットガード、エンブレム、レザーシート、フロアーマット、アームレスト、エアバッグカバー、ステアリングホイール被覆、ベルトラインモ



ール、フラッシュマウント、インストルメントパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップ、シート表皮などの自動車用内外装材部品、ラック&ピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツなどの自動車機能部品；冷蔵庫用ガスケット、洗濯機ホース、掃除機バンパー、携帯電話保護フィルム、防水ボディーなどの家電部品；コピー機紙送りローラー、巻き取りローラー、クリーナーノズルなどの事務機部品；ソファやチェアシート座部などの家具；スイッチカバー、キャスター、ストッパー、足ゴムなどの部品；電線被覆、被覆鋼板、被覆合板などの被覆材；シリンジガスケット、ローリングチューブなどの医療用品；各種パッキン付き工業部品、ホース、チューブ、コンベアーベルト、電動ベルト、ペレタイザーロールなどの工業資材；扉や窓枠のシーリング用パッキン等の建築用資材、日用雑貨包装、工業資材包装などの包装材料；床材、家具、建材などの保護フィルムやシート；各種製品（例えばはさみ、ドライバー、歯ブラシ、スキースtock、ペンなど）用のグリップ材；履物（例えば紳士・婦人・学童靴、スポーツシューズ、安全靴、スキー靴、サンダルなど）；水中眼鏡、スノーケル、ウエットスーツ、プロテクターなどのスポーツ用品、レジャー用品、文房具、玩具、情報機器などの幅広い用途に有効に使用することができる。

また、本発明の重合体組成物からなる伸縮性材料は前記した諸特性を活かして、単独で、または少なくとも一方向に伸長し得る伸長性布帛、ヒダ付き布帛などの伸び可能な布帛と複層させて、紙おむつ、トイレットトレーニングパンツ、生理用品、下着などの衛生材料；湿布剤の基材、伸縮性テープ、包帯、手術着、サポーター、矯正着などの医療用材料；ヘアーバンド、リストバンド、時計バンド、眼鏡バンドなどのバンド用途；輪ゴム、トレーニングチューブなどの雑貨など幅広い用途に有効に使用することができる。なお、本発明の発泡体も、伸縮性材料として、前記した各種の用途に使用することができる。

以下、実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

## [ I ] 重合体組成物から得られる成形体の物性評価

実施例および比較例における、重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学強度および相構造（モルフォロジー）におけるアクリル系樹脂（b）の平均分散粒子径、並びに重合体組成物の成形加工性の測定または評価は、以下の方法によって行なった。

### a) 耐傷つき性

実施例 1 ～ 実施例 13 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 230℃、プレス圧力 10 MPa、プレス時間 3 分）によって縦 5 cm × 横 11 cm × 厚さ 0.2 cm の試験片を作製し、該試験片上を、ASTM D2197 に従って、200 g 荷重を加えたクロスカット試験用針状治具で 1 cm/秒の速度で引っ掻き、試験片に生じた傷の深さを表面粗さ計で測定し、傷の深さが浅いほど耐傷つき性が優れるとした。

### b) 耐摩耗性

実施例 1 ～ 実施例 13 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 230℃、プレス圧力 10 MPa、プレス時間 3 分）によって縦 11 cm × 横 11 cm × 厚さ 0.2 cm の試験片を作製し、該試験片を用いて、JIS K 6264 に準じて、H-22 摩耗輪を用い、1 kg 荷重、1000 回転の条件下でテーバー摩耗量を測定した。摩耗量が低いほど耐摩耗性が優れる。

### c) 透明性

実施例 1 ～ 実施例 13 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 230℃、プレス圧力 10 MPa、プレス時間 3 分）によって縦 11 cm × 横 11 cm × 厚さ 0.2 cm の試験片を作製し、該試験片の可視光線の吸収スペクトルより全光線透過率を求めた。全光線透過率が高いほど透明性に優れる。

### d) ゴム弾性

実施例 1 ～ 実施例 13 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 230℃、プレス圧力 10 MPa、プレス時間 3 分）によって厚さ 2 mm のシートを作製し、該シートからダンベル状 1 号形の試験片を打

ち抜き、J I S K 6262に準じて100%伸長して24時間保持した後、解放して、引張り永久歪み(%)を測定して、ゴム弾性の指標とした。引張り永久歪みが小さいほどゴム弾性が優れている。

e) 柔軟性 (硬度)

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形(成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分)によって縦11cm×横11cm×厚さ0.2cmの試験片を作製し、該試験片を用いて、J I S K 6253に準じて、タイプAデュロメータで硬度を測定して、柔軟性の指標とした。

f) 力学強度

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形(成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分)によって厚さ2mmのシートを作製し、該シートからダンベル状5号形試験片を打ち抜き、J I S K 6251に準じて引張り試験を行い、破断強度および破断伸度を測定して、力学強度の指標とした。

g) 平均分散粒子径

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形(成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分)によって厚さ2mmのシートを作製し、それを凍結条件下でミクロトームにより切断した。切片をルテニウム酸で染色した後、破断面を透過電子顕微鏡で観察した。分散粒子相を構成しているアクリル系樹脂(b)の平均分散粒子径は、顕微鏡写真で観察することができる分散粒子の長径をものさしで計測し、その長さを顕微鏡写真撮影倍率で割った値の100個の平均値をとることにより測定した。

h) 成形加工性

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られたペレット状の重合体組成物を用いて、J I S K 7210に準じて、230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)を測定した。MFRの値が高いほど成形加工性に優れるとした。

また、以下の実施例および比較例で使用した各成分の内容は以下の通りである。

## (a) ブロック共重合体

## 重合例 1

(1) 窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、 $\alpha$ -メチルスチレン 172 g、シクロヘキサン 251 g、メチルシクロヘキサン 47.3 g およびテトラヒドロフラン 5.9 g を仕込んだ。この混合液に *sec*-ブチルリチウム (1.3 M シクロヘキサン溶液) 16.8 ml を添加し、 $-10^{\circ}\text{C}$  で 5 時間重合させた。重合開始 3 時間後のポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) (ブロック A) の重量平均分子量を GPC により測定したところ、ポリスチレン換算で 6600 であり、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合転化率は 90% であった。次いで、この反応混合液にブタジエン 35.4 g を添加し、 $-10^{\circ}\text{C}$  で 30 分間攪拌して、ブロック b1 の重合を行った後、シクロヘキサン 1680 g を加えた。この時点での  $\alpha$ -メチルスチレンの重合転化率は 90% であり、ポリブタジエンブロック (b1) の重量平均分子量 (GPC 測定、ポリスチレン換算) は 3700 であり、 $^1\text{H-NMR}$  測定から求めた 1,4-結合量は 19% であった。

次に、この反応液にさらにブタジエン 310 g を加え、 $50^{\circ}\text{C}$  で 2 時間重合反応を行った。この時点のサンプリングで得られたブロック共重合体 (構造: A-b1-b2) のポリブタジエンブロック (b2) の重量平均分子量 (GPC 測定、ポリスチレン換算) は、29800 であり、 $^1\text{H-NMR}$  測定から求めた 1,4-結合量は 60% であった。

(2) 続いて、この重合反応溶液に、ジクロロジメチルシラン (0.5 M トルエン溶液) 21.8 ml を加え、 $50^{\circ}\text{C}$  にて 1 時間攪拌し、ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) トリブロック共重合体を得た。この時のカップリング効率を、カップリング体 (ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) トリブロック共重合体: A-b1-b2-X-b2-b1-A) と未反応ブロック共重合体 (ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) - ポリブタジエンブロック共重合体: A-b1-b2) の GPC における UV (254 nm) 吸収の面積比から算出すると 94% であった。また、 $^1\text{H-NMR}$  測定の結果、ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ ( $\alpha$ -メチルスチレン) トリブロック共重合体中の  $\alpha$ -メチルスチレン重合

体ブロック含有量は31%であり、ブタジエン重合体ブロックB全体（すなわち、ブロックb1およびブロックb2）の1,4-結合量が55%であった。

(3) 上記(2)で得られた重合反応溶液中に、オクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるチーグラ系水素添加触媒を水素雰囲気下に添加し、水素圧力0.8MPa、80℃で5時間の水素添加反応を行なうことにより、ポリ(α-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(α-メチルスチレン)トリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体1と略称する）を得た。得られたブロック共重合体1をGPC測定した結果、主成分はMt（平均分子量のピークトップ）=81000、Mn（数平均分子量）=78700、Mw（重量平均分子量）=79500、Mw/Mn（分子量分布）=1.01であるポリ(α-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(α-メチルスチレン)トリブロック共重合体の水素添加物（カップリング体）であり、GPCにおけるUV(254nm)吸収の面積比から、カップリング体は94%含まれることが判明した。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により、ブロックb1およびブロックb2から構成されるブタジエンブロックBの水素添加率は97.5%であった。これらの結果を表1にまとめて示す。

## 重合例2

重合例1において、sec-ブチルリチウム（1.3Mシクロヘキサン溶液）の使用量を16.8mlから9.0mlに、ジクロロジメチルシラン（0.5Mトルエン溶液）の使用量を21.8mlから11.6mlに変えた以外は重合例1と同様にして反応操作を行ない、ブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体2と略称する）を得た。得られたブロック共重合体2の分子性状を重合例1と同様にして求めた。結果を表1にまとめて示す。

## 重合例3

重合例1において、sec-ブチルリチウム（1.3Mシクロヘキサン溶液）の使用量を16.8mlから4.5mlに、ジクロロジメチルシラン（0.5Mトルエン溶液）の使用量を21.8mlから5.8mlに変えた以外は重合例1

と同様にして反応操作を行ない、ブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体 3 と略称する）を得た。得られたブロック共重合体 3 の分子性状を重合例 1 と同様にして求めた。結果を表 1 にまとめて示す。

#### 重合例 4

窒素置換した攪拌機付き耐圧容器に、塩化メチレン 800 g、メチルシクロヘキサン 1200 g、1, 4-ビス（2-クロロ-2-プロピル）ベンゼン 0.97 g、2, 6-ジ-*t*-ブチルピリジン 1.74 g、ピリジン 0.66 g およびイソブチレン 210 g を加えた。この混合液を -78℃ に冷却し、四塩化チタン 12.3 g を加えて 4 時間攪拌した。その後、続いて 2, 6-ジ-*t*-ブチルピリジン 1.74 g および  $\alpha$ -メチルスチレン 90 g を反応混合物に添加し、-78℃ でさらに 4 時間重合を行うことによって、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）-ポリイソブチレン-ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）トリブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体 4 と略称する）を得た。得られたブロック共重合体 4 の分子性状を重合例 1 と同様にして求めた。結果を表 1 にまとめて示す。

#### 重合例 5

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、スチレン 172 g およびシクロヘキサン 2000 g を仕込んだ。この溶液に、*sec*-ブチルリチウム（1.3 M シクロヘキサン溶液）16.8 ml を加え、50℃ で 1 時間重合させた。次いで、この反応混合液にブタジエン 345 g を加え、50℃ で 1 時間重合を行なった。その後、この反応混合物にさらにジクロロジメチルシラン（0.5 M トルエン溶液）21.8 ml を加えて 60℃ で 1 時間攪拌することで、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。この反応混合液にオクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるチーグラ系水素添加触媒を添加して、水素圧力 0.8 MPa、80℃ で 5 時間の水素添加反応を行ない、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体 5 と略称する）を得た。得られたブロック共重合体 5 の分子性状を重合例 1 と同様にして求めた。結果を

表 1 にまとめて示す。

#### 重合例 6

重合例 1 において、*sec*-ブチルリチウム（1.3 M シクロヘキサン溶液）の使用量を 16.8 ml から 45.3 ml に、ジクロロジメチルシラン（0.5 M トルエン溶液）の使用量を 21.8 ml から 58.7 ml に変えた以外は重合例 1 と同様にして反応操作を行ない、ブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体 6 と略称する）を得た。得られたブロック共重合体 6 の分子性状を重合例 1 と同様にして求めた。結果を表 1 にまとめて示す。

#### 重合例 7

重合例 5 において、*sec*-ブチルリチウム（1.3 M シクロヘキサン溶液）の使用量を 16.8 ml から 9.0 ml に、ジクロロジメチルシラン（0.5 M トルエン溶液）の使用量を 21.8 ml から 11.6 ml に変えた以外は重合例 5 と同様にして反応操作を行ない、ブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体 7 と略称する）を得た。得られたブロック共重合体 7 の分子性状を重合例 1 と同様にして求めた。結果を表 1 にまとめて示す。

表 1：ブロック共重合体の分子性状

略 称	ブロックの 結合タイプ	重量平均 分子量 (GPC測定)	重合体ブロック A		重合体ブロック B	
			構成成分	含有量 (質量%)	構成成分	水添率 (%)
ブロック共重合体 1	A-B-A	79,500	$\alpha$ -メチルスチレン	3.1	ブタジエン	97.5
ブロック共重合体 2	A-B-A	150,500	$\alpha$ -メチルスチレン	3.1	ブタジエン	97.1
ブロック共重合体 3	A-B-A	301,000	$\alpha$ -メチルスチレン	3.1	ブタジエン	97.0
ブロック共重合体 4	A-B-A	77,000	$\alpha$ -メチルスチレン	3.0	イソブチレン	-
ブロック共重合体 5	A-B-A	80,500	スチレン	3.1	ブタジエン	98.7
ブロック共重合体 6	A-B-A	29,000	$\alpha$ -メチルスチレン	3.1	ブタジエン	97.5
ブロック共重合体 7	A-B-A	150,500	スチレン	3.1	ブタジエン	97.9

#### (b) アクリル系樹脂

#### 重合例 8

還流冷却管を備えた容量 1000 ml の三口フラスコに純水 500 g を入れ、

十分に窒素置換した後、メタクリル酸メチル 42.5 g、アクリル酸メチル 5.5 g、ラウリルパーオキサイド 2.5 g およびラウリルメルカプタン 4 g の混合溶液を仕込み、80℃で4時間重合を行ない、アクリル系樹脂（以下、これをアクリル系樹脂 1 と略称する）を得た。なお、得られたアクリル系樹脂 1 の 20℃、クロロホルム中での固有粘度は 0.301 dl/g であった。

#### 重合例 9

重合例 8 において、ラウリルメルカプタンの使用量を 4 g から 3.5 g に変えた以外は重合例 8 と同様の反応操作を行い、アクリル系樹脂（以下、これをアクリル系樹脂 2 と略称する）を得た。なお、得られたアクリル系樹脂 2 の 20℃、クロロホルム中での固有粘度は 0.376 dl/g であった。

#### (c) 軟化剤

c-1 : ダイアナプロセス PW-380 (商品名)

(出光興産(株)製;パラフィン系プロセスオイル)

#### 《実施例 1～13、比較例 1～7》

(1) ブロック共重合体 1～5、アクリル系樹脂 1～2 および軟化剤を、下記の表 2～3 に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機（東芝機械(株)製 TEM-35B）に供給して 230℃で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物の MFR を上記の方法で測定したところ、下記表 2～3 に示すとおりであった。

(2) 上記 (1) で得られたペレット状の重合体組成物を、射出成形機（東芝機械(株)製 IS-55EPN）を使用して、シリンダー温度 250℃、金型温度 80℃の条件下で所定の成形体を作製し、耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学強度およびアクリル系樹脂 (b) の分散粒子径を上記した方法で測定したところ、下記表 2～3 に示すとおりであった。



表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
重合体組成物(質量部)													
(a)ブロック共重合体													
ブロック共重合体 1	70	54	70	54	40	36	42	65	52	49	42	35	54
ブロック共重合体 2													
ブロック共重合体 4													
(b)アクリル系樹脂													
アクリル系樹脂 1	30	36			55	54	43	20	20	21	28	23	36
アクリル系樹脂 2			30	36									
(c)軟化剤 C-1													
ダイナブレイク PW-380		10		10	5	10	15	15	28	30	30	42	10
耐傷つき性(μm)	1.5	1.9	1.5	2.3	4.5	4.6	1.8	5.4	4.1	3.9	3.6	8.1	2.0
デーパー摩耗量(mm <sup>3</sup> )	30	26	27	35	35	23	8	29	40	18	34	67	33
全光線透過率(%)	89.7	91.4	90.3	88.6	88.6	90.7	90.5	87.1	89.8	90.4	89.8	91.4	93.0
永久伸び(%)	0.8	1.0	0.5	2.0	3.0	0.5	1.2	0.5	2.8	1.8	0.8	0.0	1.2
硬度(Type A)	80	70	81	72	90	80	70	60	50	40	33	15	70
破断強度(MPa)	31.2	27.9	32.0	22.7	31.5	20.9	18.0	29.9	23.3	22.2	18.8	11.2	21.4
MFR(g/10分)	1.2	10	1.0	13	5.1	12	51	42	6.5	3.9	8.9	85	18
分散粒子径(μm)	0.09	0.08	0.09	0.09	0.15	0.12	0.10	0.13	0.13	0.10	0.13	0.18	0.08

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
重合体組成物 (質量部)							
(a) ブロック共重合体							
ブロック共重合体 1							
ブロック共重合体 3	30	24	70	27	70	54	35
ブロック共重合体 5							
(b) アクリリル系樹脂							
アクリリル系樹脂 1	70	56		18	30	36	23
アクリリル系樹脂 2							
(c) 軟化剤 C-1							
ダイナブックス PW-380		20	30	55		10	42
耐傷つき性 ( $\mu\text{m}$ )	15	19	9.8	20	10.9	12.5	11.6
デーパー摩耗量 ( $\text{mm}^3$ )	230	272	321	>500	412	453	248
全光線透過率 (%)	82.6	87.0	91.7	92.2	83.4	87.8	67.1
永久伸び (%)	破断	5.0	0.0	0.0	4.7	4.0	5.0
硬度 (Type A)	98	82	38	8	85	70	55
破断強度 (MPa)	5.1	9.8	22.4	5.0	15.2	13.1	77
MFR (g/10分)	57	>100	61	>100	0.6	1.9	0.1
分散粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	測定不可	測定不可	—	0.80	0.21	0.18	測定不可

## 《参考例 1》

ポリウレタン系熱可塑性エラストマー（「クラミロン U 3 1 9 0」（商品名、株式会社クラレ製））を単独で用いて、射出成形機（東芝機械（株）製 I S - 5 5 E P N）を使用して、シリンダー温度 2 0 0℃、金型温度 5 0℃の条件下に所定の成形体を作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様の方法で測定または評価したところ、下記の表 4 に示すとおりであった。

## 《参考例 2》

ポリエステル系熱可塑性エラストマー（「ハイトレル 4 0 5 7」（商品名、東レ・デュポン株式会社製））を単独で用いて、射出成形機（東芝機械（株）製 I S - 5 5 E P N）を使用して、シリンダー温度 2 1 0℃、金型温度 5 0℃の条件下に所定の成形体を作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様の方法で測定または評価したところ、下記の表 4 に示すとおりであった。

表 4

	参考例 1	参考例 2
エラストマー種類	ポリウレタン系熱可塑性エラストマー <sup>1)</sup>	ポリエステル系熱可塑性エラストマー <sup>2)</sup>
耐傷つき性 (μm)	1. 0	5. 8
テーパー摩耗量 (mm <sup>3</sup> )	6	33

1)「クラミロン U 3 1 9 0」(商品名、株式会社クラレ製)

2)「ハイトレル 4 0 5 7」(商品名、東レ・デュポン株式会社製)

上記の表 2～3 の結果から、ブロック共重合体（1、2 および 4）とアクリル系樹脂（1 および 2）の配合比（質量比）が式①  $[0.05 \leq Wb/Wa \leq 2]$  の範囲を満足し、軟化剤 c-1 を、式②  $[Wc/(Wa+Wb+Wc) \leq 0.$

5] を満足する量で含有する実施例 1～13 の重合体組成物およびそれからなる成形体は、成形加工性、耐傷つき性および耐摩耗性に優れ、しかも透明性、ゴム弾性、柔軟性および力学強度をバランス良く兼ね備えていることがわかる。

それに対して、比較例 1 の重合体組成物は、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が 2.34 であって式①の範囲を満足していないため、ゴム弾性や柔軟性に乏しく、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度も低い。

比較例 2 の重合体組成物は軟化剤 c - 1 を式②の範囲で含有するが、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が比較例 1 と同じ 2.34 であって式①の範囲を満足していないため、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度に劣っている。

比較例 3 の重合体組成物はアクリル系樹脂 1 を全く含有していないため、耐傷つき性および耐摩耗性に劣っている。

比較例 4 の重合体組成物は軟化剤 c - 1 の配合比（質量比）が式②の範囲を満足していない（過剰である）ことにより、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度に劣っている。

比較例 5 および比較例 6 の重合体組成物は、ブロック共重合体 5 を構成する重合体ブロック A がポリスチレンのため、ブロック共重合体 5 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、かつ軟化剤 c - 1 の配合比（質量比）が式②の範囲を満足していても、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度に劣っている。

比較例 7 の重合体組成物は、ブロック共重合体 3 の重量平均分子量が 200,000 を超えるため、ブロック共重合体 3 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、かつ軟化剤 c - 1 の配合比（質量比）が式②を満足していても、実施例 12 に比べ耐傷つき性、耐摩耗性、成形加工性などが低下している。

#### [ I I ] 重合体組成物から得られる伸縮性材料の物性評価

以下の実施例および比較例における、重合体組成物から得られる伸縮性材料の伸長応力、応力緩和性、引張永久歪み、並びに重合体組成物の成形加工性の測定または評価は、以下の方法によって行なった。

##### i) 伸長応力

実施例 14～実施例 21 および比較例 8～比較例 12 で得られた厚さ 1 mm の帯状体を、J I S K 6251 記載のダンベル 2 号で打ち抜いて試験片を作製した。この試験片を用いて、インストロン万能引張り試験機で 25℃、つかみ具間距離 70 mm、試験速度 20 mm/分 で 50% 伸長させた時の応力を測定した。

## j) 応力緩和性

実施例 14～実施例 21 および比較例 8～比較例 12 で得られた厚さ 1 mm の帯状体を、J I S K 6251 記載のダンベル 2 号で打ち抜いて試験片を作製した。この試験片を用いて、インストロン万能引張り試験機で 25℃、つかみ具間距離 70 mm、試験速度 20 mm/分で 50% 伸長させた後、そのままの状態 で 2 時間保持した時の応力保持率を測定して、応力緩和性の指標とした。応力保持率が高いほど応力緩和性に優れている。

## k) 引張永久歪み

実施例 14～実施例 21 および比較例 8～比較例 12 で得られた厚さ 1 mm の帯状体を、J I S K 6251 記載のダンベル 2 号で打ち抜いて試験片を作製した。この試験片を用いて、インストロン万能引張り試験機で 25℃、つかみ具間距離 70 mm、試験速度 20 mm/分で 100% 伸長させた後、同じ速度で収縮させて応力が 0 となったときの永久歪みの割合を測定した。

## l) 成形加工性

実施例 14～実施例 21 および比較例 8～比較例 12 で得られたペレット状の重合体組成物を用いて、前記 [I] h) と同様の方法で MFR を測定した。MFR の値が高いほど成形加工性に優れるとした。

また、以下の実施例および比較例で使用した各成分の内容は以下の通りである。

## (a) ブロック共重合体

上記 [I] で述べたブロック共重合体 1、3 または 5

## (b) アクリル系樹脂

上記 [I] で述べたアクリル系樹脂 1

## (c) 軟化剤

上記 [I] で述べた軟化剤 c-1

c-2 : ダイアナプロセス PW-90 (商品名)

(出光興産 (株) 製 ; パラフィン系プロセスオイル)

《実施例 14～21、比較例 8～12》

(1) ブロック共重合体 1、ブロック共重合体 3 またはブロック共重合体 5、アクリル系樹脂 1 および軟化剤 c-1～c-2 を、下記の表 5～6 に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機（東芝機械（株）製 TEM-35B）に供給して 230℃ で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物の MFR を上記の方法で測定したところ、下記表 5～6 に示すとおりであった。

(2) 上記 (1) で得られたペレット状の重合体組成物を、Tダイを取付けた押出成形機（東洋精機（株）製 ラボプラスミル 100C100）を使用して、実施例 14、15 および比較例 11、12 においてはシリンダー温度 230℃、その他の実施例および比較例においてはシリンダー温度 210℃ の条件下に、厚み 1mm の帯状体を作製し、伸長応力、応力緩和性、引張永久歪みを上記の方法で測定したところ、下記表 5～6 に示すとおりであった。

表 5

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
重合体組成物(質量部)								
(a)ブロック共重合体 ブロック共重合体 1	60	50	54	54	63	45	36	32
(b)アクリル系樹脂 アクリル系樹脂 1	40	50	36	36	27	45	54	48
(c)軟化剤 c-1 c-2			10	10	10	10	10	20
伸長応力(MPa)	3.14	5.27	1.34	1.72	1.60	2.07	3.01	1.25
応力保持率 (%)	78	78	78	82	81	80	78	77
引張永久歪み (%)	4.97	3.99	4.50	4.29	5.00	4.08	4.63	4.77
MFR(g/10分)	1.2	1.0	15	10	11	8.3	12	98

表 6

	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
重合体組成物 (質量部)					
(a) ブロック共重合体					
ブロック共重合体 1	30	24	27		
ブロック共重合体 3					32
ブロック共重合体 5				54	
(b) アクリル系樹脂					
アクリル系樹脂 1	70	56	18	36	48
(c) 軟化剤					
c-1		20	55	10	20
伸長応力 (MPa)	*	3.89	0.10	3.02	9.12
応力保持率 (%)	*	45	85	53	42
引張永久歪み (%)	*	9.00	7.40	7.93	10.0
MFR (g/10分)	57	>100	>100	1.9	0.01

\* 試験片が破断して測定不能

上記の表 5 の結果から、ブロック共重合体 1 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、軟化剤（c-1 または c-2）を式②を満足する量で含有する重合体組成物からなる実施例 14～21 の伸縮性材料は、伸長応力、応力緩和性、引張永久歪みおよび成形加工性をバランス良く兼ね備えていることがわかる。

それに対して、比較例 8 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物のブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足していないため、試験片が測定途中で破断し、応力緩和性や引張永久歪みなどを測定することができない。

比較例 9 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物に軟化剤 c-1 を式②の範囲で含有するが、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足していないため、応力緩和性、応力保持率および引張永久歪みに劣っている。

比較例 10 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物の軟化剤 c-1 の配合量が式②を満足していない（過剰である）ことにより、伸長応力や引張永久歪みに劣っている。

比較例 1 1 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物のブロック共重合体 5 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比が式①を満足し、かつ軟化剤 c - 1 の配合比（質量比）も式②を満足しているが、ブロック共重合体 5 を構成する重合体ブロック A がポリスチレンのため、実施例 1 7 と比較すると、応力緩和性、引張永久歪みおよび成形加工性に劣っている。

比較例 1 2 の伸縮性材料は、かかる伸縮性材料を形成する重合体組成物のブロック共重合体 3 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①を満足し、かつ軟化剤 c - 1 の配合比（質量比）が式②を満足しているが、ブロック共重合体 3 の重量平均分子量が 2 0 0, 0 0 0 を超えるため、実施例 2 1 と比較すると、応力緩和性、引張永久歪みおよび成形加工性に劣っている。

#### 〔 I I I 〕 積層体の物性評価

以下の実施例および比較例における、積層体の耐傷つき性および耐摩耗性の測定または評価は、本発明の重合体組成物またはそれに準じる組成物からなる層の側で、以下の方法によって行なった。

##### m) 耐傷つき性

実施例 2 2 ～ 2 9 および比較例 1 3 ～ 1 9 で得られた積層体より、縦 5 c m × 横 1 1 c m × 厚さ 0. 2 c m の試験片を作製し、本発明の重合体組成物またはそれに準じる組成物からなる層の側を、前記〔 I 〕 a) と同様の方法で評価し、傷の深さが浅いほど耐傷つき性が優れるとした。

##### n) 耐摩耗性

実施例 2 2 ～ 2 9 および比較例 1 3 ～ 1 9 で得られた積層体より、縦 1 1 c m × 横 1 1 c m × 厚さ 0. 2 c m の試験片を作製し、本発明の重合体組成物またはそれに準じる組成物からなる層の側を、前記〔 I 〕 b) と同様の方法でテーパー摩耗量を測定した。摩耗量が低いほど耐摩耗性が優れる。

また、以下の実施例および比較例で使用した各成分の内容は以下の通りである。

#### 重合体組成物の構成成分

##### (a) ブロック共重合体



上記〔I〕で述べたブロック共重合体 1、3 または 5

(b) アクリル系樹脂

上記〔I〕で述べたアクリル系樹脂 1

(c) 軟化剤

上記〔I〕で述べた軟化剤 c-1

### 熱可塑性樹脂

1 : オレフィン系熱可塑性エラストマー

(「ミラストマー 7030N」(商品名)、三井石油化学工業(株)製)

2 : スチレン系熱可塑性エラストマー含有樹脂組成物

(「セプトンコンパウンド C J-002」(商品名)、クラレプラスチック(株)製)

熱可塑性樹脂 1 および熱可塑性樹脂 2 それぞれを、射出成形機(東芝機械(株)製 IS-55EPN)を使用して、シリンダー温度 230℃、金型温度 50℃の条件下に射出成形して、長さ 15 cm×幅 15 cm×厚さ 0.1 cm のシートを予め作製した。

### 《実施例 22～29、比較例 13～19》

(1) ブロック共重合体 1、3 または 5、アクリル系樹脂 1 および軟化剤 c-1 を、下記の表 7～10 に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機(東芝機械(株)製 TEM-35B)に供給して 230℃で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られたペレット状の重合体組成物を、射出成形機(東芝機械(株)製 IS-55EPN)を使用して、シリンダー温度 250℃、金型温度 80℃の条件下に射出成形して、長さ 15 cm×幅 15 cm×厚さ 0.1 cm のシートを作製した。

(3) 上記(2)で得られた重合体組成物のシート 1 枚と、熱可塑性樹脂 1 または熱可塑性樹脂 2 から作製したシート 1 枚を長さ 15 cm×幅 15 cm×厚さ 0.

2 cmの金枠内に重ねて置き、プレス成形機で、230℃で、3分間、10 MPaの条件で熱接着させて積層体を作製した。得られた積層体における耐傷つき性、耐摩耗性を上記した方法で測定したところ、下記の表7～10に示すとおりであった。

表 7

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
【重合体組成物（質量部）】				
・ブロック共重合体1	70	54	70	54
・アクリル系樹脂1	30	36	30	36
・軟化剤c-1		10		10
【熱可塑性樹脂】	1	1	2	2
【物性】				
耐傷つき性（ $\mu\text{m}$ ）	1.5	1.9	1.3	1.9
テーバー摩耗量（ $\text{mm}^3$ ）	29	26	22	24

表 8

	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
【重合体組成物（質量部）】				
・ブロック共重合体1	40	36	42	65
・アクリル系樹脂1	55	54	43	20
・軟化剤c-1	5	10	15	15
【熱可塑性樹脂】	1	1	1	1
【物性】				
耐傷つき性（ $\mu\text{m}$ ）	4.5	4.6	1.8	5.4
テーバー摩耗量（ $\text{mm}^3$ ）	32	23	8	31

表 9

	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
【重合体組成物（質量部）】				
・ブロック共重合体1	30	24	70	27
・アクリル系樹脂1	70	56		18
・軟化剤c-1		20	30	55
【熱可塑性樹脂】	1	1	1	1
【物性】				
耐傷つき性（ $\mu\text{m}$ ）	15	19	9.8	20
テーバー摩耗量（ $\text{mm}^3$ ）	219	234	>500	>500

表 10

	比較例 17	比較例 18	比較例 19
【重合体組成物（質量部）】			
・ブロック共重合体 5	70	54	
・ブロック共重合体 3			35
・アクリル系樹脂 1	30	36	23
・軟化剤 c-1		10	42
【熱可塑性樹脂】	1	1	1
【物性】			
耐傷つき性 ( $\mu\text{m}$ )	11.5	12.3	11.6
テーパ摩耗量 ( $\text{mm}^3$ )	>500	441	248

上記の表 7～10 の結果から、ブロック共重合体 1 とアクリル系樹脂 1 の質量比が数式①の範囲を満足し、軟化剤 c-1 を数式②を満足する量で含有する重合体組成物を外層として用いた実施例 22～29 の積層体は、耐傷つき性、耐摩耗性をバランス良く兼ね備えていることがわかる。

それに対して、比較例 13 では、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合の比（質量比）が数式①の範囲を満足していない重合体組成物を用いているため、かかる重合体組成物からなる外層を有する積層体は耐傷つき性および耐摩耗性に劣る。

また、比較例 14 では、軟化剤 c-1 を数式②の範囲で含有するが、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が数式①の範囲を満足していない重合体組成物を用いているため、かかる重合体組成物からなる外層を有する積層体は耐傷つき性および耐摩耗性に劣る。

比較例 15 ではアクリル系樹脂 1 が配合されていない重合体組成物を用いているため、また、比較例 16 では軟化剤 c-1 の配合量が数式②を満足していない重合体組成物を用いているため、これらの重合体組成物からなる外層を有する積層体は耐傷つき性および耐摩耗性に劣る。

比較例 17 および 18 では、ブロック共重合体 5 を構成する重合体ブロック A がポリスチレンである重合体組成物を用いているため、かかる重合体組成物からなる外層を有する積層体は耐傷つき性および耐摩耗性に劣る。

比較例 19 では、重合体組成物を構成するブロック共重合体 3 の重量平均分子

量が200,000を超えているため、かかる重合体組成物からなる外層を有する積層体は耐傷つき性および耐摩耗性に劣る。

#### 〔I V〕発泡体用組成物および発泡体の物性評価

以下の実施例および比較例における、発泡体用組成物の発泡前の成形加工性、発泡させた後の発泡体の耐傷つき性、耐摩耗性、耐熱性（70℃における圧縮永久歪み）、柔軟性および発泡倍率の測定または評価は、以下の方法によって行なった。

##### o) 耐傷つき性（擦り傷試験）

実施例30～実施例32および比較例20～比較例24で得られた発泡体用組成物を、長さ5cm×幅1cm×厚さ0.2cmの金枠内にあらかじめ発泡倍率を考慮した充填率で充填し、プレス成形機を用いて、温度230℃、圧力10MPaで4分間プレスすることにより試験片を作製し、学振摩耗試験機により15mm幅のカナキン3号綿布をもちいて、荷重500g/cm<sup>2</sup>、ストローク120mmで、20回／分の回転速度で10回転させた後の、試験片の擦り傷の程度を目視で観察することにより、表面に擦り傷が残らないかわずかに擦り傷が観察される程度の場合を○、表面に擦り傷がはっきりと観察される場合を×とした。

##### p) 耐摩耗性

実施例30～実施例32および比較例20～比較例24で得られた発泡体用組成物を、長さ15cm×幅15cm×厚さ0.2cmの金枠内にあらかじめ発泡倍率を考慮した充填率で充填し、プレス成形機を用いて、温度230℃、圧力10MPaで4分間プレスすることにより試験片を作製し、該試験片を用いて、前記〔I〕b)と同様の方法でテーパー摩耗量を測定した。摩耗量が低いほど耐摩耗性が優れる。

##### q) 耐熱性（70℃における圧縮永久歪み）

実施例30～実施例32および比較例20～比較例24で得られた発泡体用組成物を、長さ15cm×幅15cm×厚さ0.2cmの金枠内にあらかじめ発泡倍率を考慮した充填率で充填し、プレス成形機を用いて、温度230℃、圧力10MPaで4分間プレスすることにより試験片を作製し、該シートから直径29

mmの円状試験片を打ち抜き、それを6枚重ねて、温度200℃、圧力2.19 MPaで5分間プレスして得られた試験片を用い、JIS K 6262に準じて、温度70℃の雰囲気下、圧縮率25%の状態を22時間保持した。その後、圧縮状態を開放して、その時の圧縮永久歪み量(%)を測定した。圧縮永久歪み量が少ないほど耐熱性に優れるとした。

r) 柔軟性 (硬度)

実施例30～実施例32および比較例20～比較例24で得られた発泡体用組成物を、長さ15cm×幅15cm×厚さ0.2cmの金枠内にあらかじめ発泡倍率を考慮した充填率で充填し、プレス成形機を用いて、温度230℃、圧力10 MPaで4分間プレスすることにより試験片を作製し、該試験片を用い、JIS K 6253に準じて、タイプAデュロメータで硬度を測定して、柔軟性の指標とした。

s) 成形加工性

実施例30～実施例32および比較例20～比較例24で得られた、発泡剤を添加する前のペレット状の組成物を用いて、前記[I] h)と同様の方法でMFRを測定した。MFRの値が高いほど成形加工性に優れるとした。

t) 発泡倍率

実施例30～実施例32および比較例20～比較例24で得られた発泡体用組成物を、長さ3cm×幅3cm×厚さ0.2cmの金枠内にあらかじめ1.4倍程度の発泡倍率になるような充填率で充填し、プレス成形機を用いて、温度230℃、圧力10 MPaで4分間プレスすることによりシート状の発泡体を作製し、得られた発泡体の密度を測定して、発泡させる前の発泡体用組成物の密度との比から、発泡倍率を以下の式により算出した。

$$\text{発泡倍率 (倍)} = \text{発泡体用組成物の密度} / \text{発泡体の密度}$$

また、以下の実施例および比較例で使用した各成分の内容は以下の通りである。

(a) ブロック共重合体

上記[I]で述べたブロック共重合体2、3、6または7

(b) アクリル系樹脂

上記〔I〕で述べたアクリル系樹脂 1

(c) 軟化剤

上記〔I〕で述べた軟化剤 c-1

(d) 発泡剤

d-1 : ファインブロー BX-037 (商品名)

(三菱化学 (株) 製 ; アゾジカルボンアミド含有マスターバッチ)

#### 《実施例 30～32、比較例 20～24》

(1) 発泡剤 d-1 を除く、ブロック共重合体 2、3、6 または 7、アクリル系樹脂 1 および軟化剤 c-1 を、下記の表 1～3 に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機 (東芝機械 (株) 社製 TEM-35B) に供給して 230℃ で約 3 分間混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の組成物を調製した。得られた組成物の MFR を上記の方法で測定したところ、下記表 11～13 に示すとおりであった。

(2) 上記 (1) で得られたペレット状の組成物と発泡剤 d-1 を混合して発泡体用組成物を調製し、該発泡体用組成物を、長さ 3 cm×幅 3 cm×厚さ 0.2 cm の金枠内にあらかじめ発泡倍率 1.4 倍程度になるような充填率で充填し、プレス成形機を用いて、温度 230℃、圧力 10 MPa で 4 分間プレスすることによりシート状の発泡体を作製した。得られた発泡体の発泡倍率を上記した方法で測定したところ、下記表 11～13 に示すとおりであった。

表 1 1

	実施例 3 0	実施例 3 1	実施例 3 2
【組成物(質量部)】			
ブロック共重合体 2	5 2	4 9	4 2
アクリル系樹脂 1	2 0	2 1	2 8
軟化剤 c - 1	2 8	3 0	3 0
発泡剤 d - 1	5	5	5
【発泡前の諸物性】			
MFR (g / 10 分)	6 . 5	3 . 9	8 . 9
【発泡後の諸物性】			
耐傷つき性	○	○	○
テーパー摩耗量 (mm <sup>3</sup> )	3 5	1 5	3 0
70℃での圧縮永久歪み (%)	3 0	2 4	2 6
硬度 (タイプ A)	2 5	1 5	1 0
発泡倍率 (倍)	1 . 4 2	1 . 4 1	1 . 4 0

表 1 2

	比較例 2 0	比較例 2 1
【組成物(質量部)】		
ブロック共重合体 2	2 0	2 7
アクリル系樹脂 1	5 0	1 8
軟化剤 c - 1	3 0	5 5
発泡剤 d - 1	5	5
【発泡前の諸物性】		
MFR (g / 10 分)	9 . 8	> 1 0 0
【発泡後の諸物性】		
耐傷つき性	×	×
テーパー摩耗量 (mm <sup>3</sup> )	1 1 0	> 5 0 0
70℃での圧縮永久歪み (%)	6 6	2 0
硬度 (タイプ A)	3 0	5
発泡倍率 (倍)	1 . 4 2	1 . 3 7

表 1 3

	比較例 2 2	比較例 2 3	比較例 2 4
【組成物(配合量：質量比)】			
ブロック共重合体 7	4 2		
ブロック共重合体 6		4 2	
ブロック共重合体 3			4 2
アクリル系樹脂 1	2 8	2 8	2 8
軟化剤 c - 1	3 0	3 0	3 0
発泡剤 d - 1	5	5	5
【発泡前の諸物性】			
MFR (g / 10 分)	> 1 0 0	> 1 0 0	0 . 0 2
【発泡後の諸物性】			
耐傷つき性	×	○	×
テーパー摩耗量 (mm <sup>3</sup> )	> 5 0 0	7 5	1 7 0
70℃での圧縮永久歪み (%)	1 0 0	1 0 0	2 3
硬度 (タイプ A)	2 0	2 2	6 0
発泡倍率 (倍)	1 . 3 1	1 . 3 9	1 . 1 5

上記の表 1 1 の結果より、ブロック共重合体 2 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、かつ軟化剤 c - 1 を、式②の範囲を満足する量で含有する実施例 3 0 ～ 3 2 の発泡体用組成物およびそれからなる発泡体は、耐傷つき性、耐摩耗性、7 0℃での圧縮永久歪み（耐熱性）、柔軟性および成形加工性に優れ、発泡性も良好である。

それに対して、比較例 1 の発泡体用組成物およびそれからなる発泡体は、軟化剤 c - 1 を式②の範囲を満足する量で含有するが、ブロック共重合体 2 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足していないため、発泡性は良好であるが、耐傷つき性、耐摩耗性および 7 0℃での圧縮永久歪み（耐熱性）に劣る。

比較例 2 の発泡体用組成物およびそれからなる発泡体は、ブロック共重合体 2 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足しているが、軟化剤 c - 1 の配合比（質量比）が数式②の範囲を満足していないため、耐傷つき性および耐摩耗性に劣る。

比較例 3 の発泡体用組成物およびそれからなる発泡体は、ブロック共重合体 7 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、且つ、軟化剤 c



－ 1 の配合比（質量比）も式②の範囲を満足しているが、ブロック共重合体 7 を構成する重合体ブロック A がポリスチレンのため、耐傷つき性、耐摩耗性および 70℃での圧縮永久歪み（耐熱性）に劣る。

比較例 4 の発泡体用組成物およびそれからなる発泡体は、ブロック共重合体 6 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、且つ、軟化剤 c－ 1 の配合比（質量比）も式②の範囲を満足しているが、ブロック共重合体 6 の重量平均分子量が 30,000 に満たないため、発泡性、耐傷つき性、耐摩耗性および柔軟性のバランスは優れるが、70℃での圧縮永久歪み（耐熱性）に劣る。

比較例 5 の発泡体用組成物およびそれからなる発泡体は、ブロック共重合体 3 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、且つ、軟化剤 c－ 1 の配合比（質量比）も式②の範囲を満足しているが、ブロック共重合体 3 の重量平均分子量が 200,000 を超えているため、70℃での圧縮永久歪み（耐熱性）に優れるが、耐傷つき性、耐摩耗性に劣り、さらに発泡性にも劣る。すなわち、金枠への発泡体用組成物の充填量を他の例よりも多くしないと金枠の大きさの発泡シートを得ることができなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有する重合体組成物を得ることができる。本発明の重合体組成物は、これらの特性を活かして、伸縮性材料、積層体、発泡体などの広範な用途へ有効に使用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. (a)  $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000~200,000のブロック共重合体、(b) アクリル系樹脂および(c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比(質量比)で含有する重合体組成物。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、 $W_a$ 、 $W_b$ および $W_c$ は重合体組成物を構成するブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)の各成分の含有量(質量)を示す。]

2. ブロック共重合体(a)が、(1)重量平均分子量1,000~50,000の $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックA、および(2)重量平均分子量が1,000~30,000であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の1,4-結合量が30%未満であるブロックb1および重量平均分子量が25,000~190,000であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の1,4-結合量が30%以上であるブロックb2を含む重合体ブロックBを有し、(A-b1-b2)構造を少なくとも一つ含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の重合体組成物。

3. 相構造(モルフォロジー)において、 $\alpha$ -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000~200,000のブロック共重合体(a)が連続相(マトリックス)を形成し、アクリル系樹脂(b)が平均分散粒子径0.2  $\mu$ m以下で分散した海島構造を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の重合体組成物。

4. 請求の範囲第1項~第3項のいずれか1項に記載の重合体組成物からなる伸縮性材料。

5. 伸縮性材料の形態が、前記重合体組成物よりなるフィルム、ストランド、

帯状体または不織布である請求の範囲第4項に記載の伸縮性材料。

6. JIS K 6251 記載のダンベル2号で打ち抜いた厚さ1mmの試験片を用いて、25℃雰囲気下、つかみ具距離70mm、試験速度20mm/分の条件で50%伸長させた時の応力が0.8MPa以上であり、かつその状態のまま2時間保持させた後の応力保持率が50%以上である請求の範囲第4項に記載の伸縮性材料。

7. 請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の重合体組成物によって形成される層と、他の材料によって形成される層を含有する積層体。

8. 他の材料が熱可塑性樹脂である請求項7に記載の積層体。

9. 他の材料がオレフィン系樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマーまたはスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する樹脂組成物からなる群から選択される熱可塑性樹脂の少なくとも1種である請求項8に記載の積層体。

10. 請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の重合体組成物によって形成される層を最外層に使用してなる請求の範囲第7項に記載の積層体。

11. 請求の範囲第1項または第2項に記載の重合体組成物に、さらに(d)発泡剤を、下記式③を満足する配合比(質量比)で含有する発泡体用組成物。

$$0.01 \leq Wd / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.1 \quad \textcircled{3}$$

[式中、Wa、Wb、WcおよびWdは発泡体用組成物を構成するブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)、軟化剤(c)および発泡剤(d)の各成分の含有量(質量)を示す。]

12. 請求の範囲第11項に記載の発泡体用組成物を発泡させてなる発泡体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/05045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L53/00, 33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L53/00, 33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-246733 A (Kaneka Corp.), 14 September, 1999 (14.09.99), All references (Family: none)	1-12
A	WO 98/14518 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 09 April, 1998 (09.04.98), All references & EP 866096 A1 & US 6140418 A1	1-12
A	JP 3-158236 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 08 July, 1991 (08.07.91), All references (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
05 June, 2003 (05.06.03)

Date of mailing of the international search report  
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 0 3 / 0 5 0 4 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C 0 8 L 5 3 / 0 0, 3 3 / 0 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C 0 8 L 5 3 / 0 0, 3 3 / 0 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-246733 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999. 09. 14, 全文献 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 98/14518 A1 (株式会社クラレ) 1998. 04. 09, 全文献 & EP 86609 6 A1 & US 6140418 A1	1-12
A	JP 3-158236 A (日本ユニカー株式会社) 1991. 07. 08, 全文献 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 0 5 . 0 6 . 0 3

国際調査報告の発送日 17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
中島 庸子



4 J 8 4 1 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455